

Institut für Organische Chemie
Universität Freiburg (Schweiz)

Entwicklung neuer homogener Eisenhydrierkatalysatoren mit Diazadien- oder Diazatrienliganden

DISSERTATION

Zur Erlangung der Würde eines Doctor rerum naturalium der Mathematisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz

vorgelegt von

THOMAS PETER SIEBER

aus Zürich (ZH)


Diss Nr. 1279

Imprimerie St. Paul, Fribourg
2000

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz angenommen, auf Antrag der Herren Prof. Dr. Titus A. Jenny und Prof. Dr. Georg Süss-Fink (Universität Neuenburg, Schweiz).

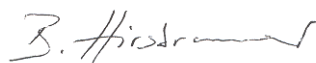
Freiburg, den 21. 12. 1999

Der Leiter der Doktorarbeit :



Prof. Dr. T. A. Jenny

Der Dekan :



Prof. Dr. B. Hirsbrunner

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1996 bis Dezember 1999 unter der Leitung von Professor Dr. Titus A. Jenny am Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Meinem Mentor, Professor Dr. Titus A. Jenny danke ich herzlich für die Möglichkeit in seiner Forschungsgruppe die vorliegende Doktorarbeit machen zu können. Ich danke für seine zahlreichen Anregungen und seine Geduld bei deren Realisierung. Ich danke auch für seine wertvollen Ratschläge, für seine ständige Verfügbarkeit und auch für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts

Bei Professor Dr. Georg Süss-Fink von der Universität Neuenburg möchte ich mich herzlich dafür bedanken, dass er sich als Koexperte zur Verfügung gestellt hat.

Bei Professor Dr. Albert Gossauer bedanke ich mich für die Aufnahme in seinem Institut für Organische Chemie, der Möglichkeit des freien Zugangs zu allen Geräten, für die Assistentenstelle und auch für die Möglichkeit eine Chemielaborantin-Lehrtochter während Ihrer praktischen Lehrzeit ausbilden und betreuen zu können.

Mein Dank richtet sich ebenfalls an Inge Müller und Fredy Nydegger für die Aufnahme der Massenspektren, wie auch an Felix Fehr für die Aufnahme von NMR-Experimenten.

Mein Dank geht auch an die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Zentralen Dienste für Ihre vielen täglichen Dienstleistungen. So danke ich Herr A. Crottet vom *Atelier mécanique* für die Herstellung spezieller Apparaturen zur Hydrierung. Frau L. Rouiller, Frau N. Chassot und Herr P. Rime vom *Magasin central* gebührt mein Dank für die Gewährleistung des Chemikalien-Nachschubs. Bei Frau M. Buntschu bedanke ich mich für die Reinigung der Reagenzröhrchen.

Bei Nicolas Hoyler bedanke ich mich für die prompte Versorgung mit deuterierten Chloroform.

Den Fortgeschrittenenstudenten und Diplomanden, Christophe Eggertswyler, Thomas Belser und David Mauron danke ich für Ihren Enthusiasmus bei der Entwicklung neuer Liganden und Katalysatoren.

Bei den Gruppenmitarbeiter(innen), Nicole Egger, Vroni Huber, Anike Margaux, Christophe Allemann, Patrizio Aspari, Luc Giraud, Stephan Lauper, Jacques Raemy, Manuel Raemy und David Zeller möchte ich mich für die gute Laboratmosphäre, für die tolle Zusammenarbeit und für interessante Diskussionen bedanken.

Ein spezieller Dank richtet sich an „meine“ Lehrtochter Claudine Papaux für die Herstellung zahlreicher Präparate und die Sorgfalt wie auch die Zuverlässigkeit mit welcher sie ihre Aufgaben in der gesamten Lehrzeit meisterte.

Bei Andrea Brecht-Forster bedanke ich mich für ihre gute Kolleg(in)schaft.

Meinen Eltern

ZUSAMMENFASSUNG

Ein neuer homogener Eisenhydrierkatalysator wurde in der vorliegenden Arbeit entwickelt. Dieser neue Katalysator ermöglicht es, mono-, di-, und trisubstituierte Olefine bei geringem Wasserstoffdruck umzusetzen.

Konjugierte Diimine wie 1,4-Diazadiene (**DAD**) oder 2,5-Diazatriene (**DAT**) erwiesen sich dabei als geeignete Steuerliganden im neuen Eisenkatalysator.

Das Verhalten unterschiedlicher Ligandtypen im Bezug auf Reaktivität und Selektivität wurde in dieser Arbeit untersucht.

Obwohl der Eisenhydrierkatalysator ausschliesslich unfunktionalisierte Substrate reduziert, weist das neue System dennoch eine beeindruckende katalytische Aktivität auf. Die einfache Herstellung, sowie die Verwendung billiger und zudem umweltfreundlicher Rohstoffe – Eisen in Verbindung mit Stickstoffliganden - ist ein wichtiges Argument für das neu entwickelte System.

Die Komplexierung von Eisen(II)chlorid mit geeigneten Liganden und anschliessender *in situ* Aktivierung dieser Präkatalysatorlösung mit LiAlH_4 oder Grignardreagentien liefert die aktiven Eisenkatalysatoren dieser Arbeit.

SUMMARY

A new homogeneous iron hydrogenation catalyst system was developed. This new system allows to hydrogenate mono-, di-, and trisubstituted olefins at low hydrogen pressure. Conjugated diimines contained in 1,4-diazadiene (**DAT**) or 2,5-diazatriene (**DAT**) systems were found to be most appropriate ligands for iron in this case. The behaviour of various types of ligands with respect to reactivity and selectivity was investigated. In the present work, more than 10 ligands have been investigated.

Despite the limitation in functional groups tolerated in substrates, the new catalyst system shows remarkable activity with respect to turn-over-number (TON) and turn-over-frequency (TOF). An important feature of the described catalyst is its simple and low cost preparation based on the use of environmentally neutral components and thus represents a first step towards a low ecotoxic alternative to the well developed catalyst systems working either with toxic heavy metals or with phosphorous containing ligands.

The iron catalysts were prepared in situ by reacting appropriate ligands with anhydrous iron(II)chloride followed by activation with LiAlH_4 or Grignard reagents.

INHALTSVERZEICHNIS

I	THEORETISCHER TEIL	1
1	HOMOGENE HYDRIERKATALYSATOREN	3
1.1	KLASSIFIZIERUNG VON HYDRIERKATALYSATOREN	3
1.2	MECHANISMEN HOMOGENER HYDRIERKATALYSATOREN	5
1.3	SUBSTRATTYPEN	7
1.4	ELEMENTVIELFALT DER HYDRIERKATALYSATOREN	9
1.5	TRANSFERHYDRIERUNGEN	10
2	ENANTIOSELEKTIVE HOMOGENE HYDRIERKATALYSATOREN	12
2.1	ENTWICKLUNG CHIRALER HYDRIERKATALYSATOREN	13
2.2	AUFKLÄRUNG DES REAKTIONSMCHANISMUS DER RHODIUM(I)DIPHOS- KATALYSIERTEN HYDRIERUNG.	18
2.3	ENANTIOSELEKTIVE HOMOGENE HYDRIERKATALYSATOREN WEITERER METALLE	21
3	EISENKATALYSATOREN	25
3.1	EISENKATALYSATOREN MIT CARBONYLLIGANDEN	28
3.2	C- C-BILDUNG IN DER LIGANDSPHÄRE	31
3.2.1	CYCLOADDITION VON INAMINEN UND BUTADIEN	34
3.2.2	CARBOCYCLISIERUNGEN	35
3.2.3	CYCLODIMERISATION	39
3.2.4	CYCLOTRIMERISIERUNG	43
3.2.5	ETHYLENPOLYMERISATIONSKATALYSATOREN	46
3.3	EISENKOMPLEXE ALS HYDRIERKATALYSATOREN	48
4	PROBLEMSTELLUNG	54

II RESULTATE UND DISKUSSION

5 EISENKATALYSATOREN

5.1	EINLEITUNG	58
5.2	LIGANDEN UND PRÄKATALYSATOREN	60
5.3	CHARAKTERISIERUNGSVERSUCHE VON KATALYSATOREN	65
5.4	AKTIVIERUNGSMÖGLICHKEITEN	67
5.5	SUBSTRATE	71
5.6	KINETIK	82
5.7	ERSATZ DES ZUSCHAUERLIGANDEN	91
5.8	NEBEN- UND BEGLEITREAKTIONEN	92

6 DISKUSSION

6.1	ÄHNLICHKEITEN DER HERSTELLUNGSMETHODE DER AKTIVEN KATALYSATOREN	99
6.2	MÖGLICHE MECHANISMEN DER HYDRIERKATALYSATOREN	103

7 SYNTHESEN

7.1	LIGANDSYNTHESEN	107
7.2	SUBSTRATSYNTHESEN	123

III EXPERIMENTELLER TEIL

8 LIGANDSYNTHESEN

9 SUBSTRATSYNTHESEN

10 TYPISCHE HYDRIERUNGSDURCHFÜHRUNG

11 HYDRIERPRODUKTE

IV LITERATUR

I Theoretischer Teil

Einführung

Die homogene Katalyse spielt eine wichtige Rolle in der modernen Chemie. Eine Sonderstellung innerhalb der homogen katalysierten Reaktionen nehmen die homogenen Hydrierkatalysatoren ein. Diese Arbeit setzt sich zum Ziel, neuartige Systeme zu entwickeln, dabei sind Vorkenntnisse über bestehende Hydrierkatalysatoren notwendig.

Wird zusätzlich für das zu entwickelnde System ein bestimmtes Metall gewählt, so liefern auch Kenntnisse über katalysierte Reaktionen bereits bekannter Komplexe dieses Metalls wertvolle Informationen und Ideen.

Der theoretische Teil hat somit zum Ziel die Literatur im Hinblick auf die Entwicklung eines allgemeinen homogenen Eisenhydrierkatalysators zusammenzufassen.

Der theoretische Teil wird in zwei Hauptkapitel aufgeteilt.

- Homogene Hydrierkatalysatoren
- Eisenkatalysatoren

Ein Überblick über bestehende Eisenhydrierkatalysatoren und die Problemstellung beenden den theoretischen Teil.

1 Homogene Hydrierkatalysatoren

Allgemeine Entwicklung

WILKINSON¹ fand 1966, dass Tris(phenyl)phosphanrhodiumchlorid Olefine unter milden Bedingungen katalytisch hydriert. In der Folge wurden weitere Übergangsmetallkomplexe gefunden, welche als Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden können. Die Fülle der in den letzten dreissig Jahren auf dem Gebiet der Hydrierkatalysatoren veröffentlichten Publikationen belegen das Interesse und die Wichtigkeit dieses Gebietes der metallorganischen Chemie.

Um den Überblick innerhalb der zahlreichen Systeme nicht zu verlieren, werden in den nachfolgenden Kapiteln wesentliche Aspekte erläutert, welche im Zusammenhang mit Hydrierkatalysatoren wichtig sind.

Diese sind :

- Klassifizierung von Hydrierkatalysatoren
- Mechanismen homogener Hydrierkatalysatoren
- Substrattypen
- Elementvielfalt der Hydrierkatalysatoren
- Transferhydrierung

1.1 Klassifizierung von Hydrierkatalysatoren

Übergangsmetallkomplexe haben die Eigenschaft, molekularen Wasserstoff durch oxidative Addition zu aktivieren, obwohl die Bindungsenthalpie des Wasserstoffmoleküls sehr hoch ist (436 kJ/mol).² Dieser aktivierte Wasserstoff kann auf eine geeignete ungesättigte funktionelle Gruppe eines Substrates übertragen werden und somit beispielsweise eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung reduzieren.

Hydrierkatalysatoren lassen sich nach unterschiedlichen Gesichtspunkten klassifizieren. Primär kann zwischen heterogenen und homogenen Katalysatoren unterschieden werden.

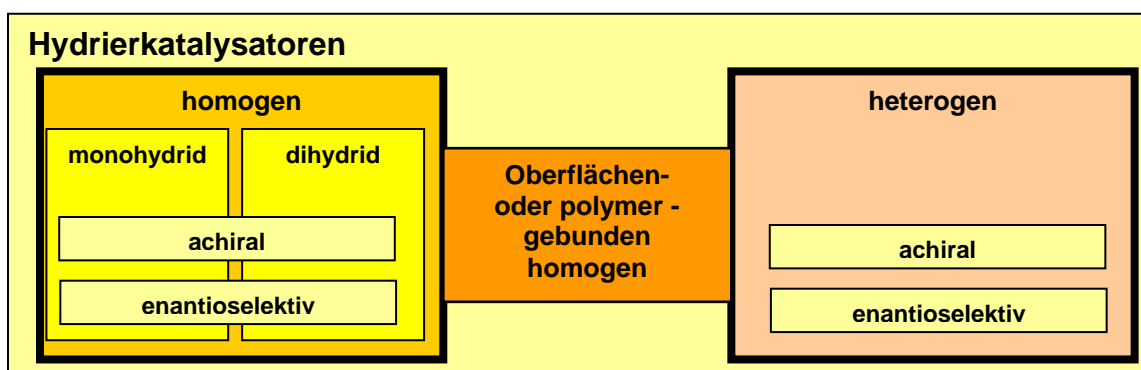
Heterogene Katalysatoren zeichnen sich durch einfache Handhabung vor und nach einer Umsetzung aus. Luftbeständigkeit und die Möglichkeit durch einfache Filtration den Katalysator quantitativ zurückzugewinnen sind mitunter wesentliche Faktoren, weshalb in industriellen Prozessen oft heterogene Systeme eingesetzt werden.³ Homogene Katalysatoren bilden eine weitere Klasse von Systemen.

Je nach Abfolge der Reaktionsschritte im Katalysezyklus kann in dieser Klasse zwischen Monohydrid- und Dihydridkatalysatoren unterschieden werden: Erfolgt die Oxidative Addition (Spaltung) von molekularem Wasserstoff nach der Bildung des σ -Alkylkomplexes, so spricht man von Monohydridkatalysatoren. Kennzeichnend für Dihydridkatalysatoren ist, dass die oxidative Addition von Wasserstoff vor der Koordination des Substrates erfolgt.

Ein Vertreter der Monohydridkomplexe ist der Carbonyl-tris(triphenylphosphin)-hydrido-rhodium-Komplex. Hydrierungen mit Monohydridkomplexen haben den Nachteil, dass neben Olefinhydrierung auch Doppelbindungsisomeration als „unerwünschte“ Nebenreaktion eintreten kann; ein Umstand, welcher bei Verwendung von Katalysatoren der Klasse der Dihydridkomplexe nicht auftritt. Der aus dem Wilkinsonkomplex $((\text{PPh}_3)_3\text{RhCl})$ gebildete aktive Katalysator ist ein Vertreter der Klasse der Dihydridkatalysatoren.

Die homogenen Hydrierkatalysatoren lassen sich - neben der bereits erwähnten Unterteilung in Monohydrid- und Dihydrid-Katalysatoren - auch nach dem Gesichtspunkt der Stereoselektivität in achirale und enantioselektive Hydrierkatalysatoren unterteilen. Die enantioselektiven homogenen Hydrierkatalysatoren werden in einem späteren Kapitel genauer erläutert.

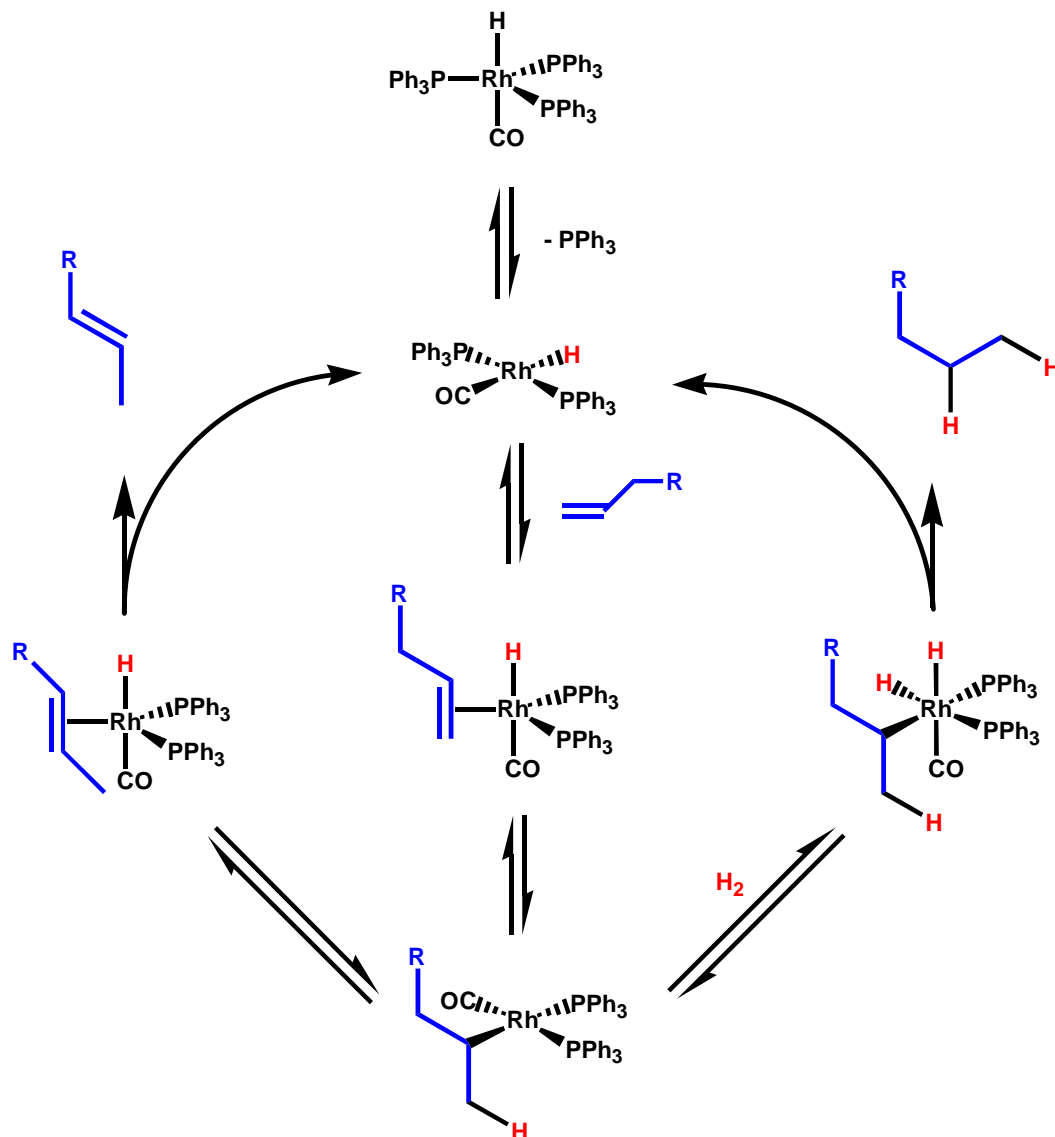
Hydrierkatalysatoren welche sowohl der Klasse der hetero- wie auch der homogenen Systeme angehören, sind die kürzlich entwickelten polymer gebundenen⁴ oder an Oberflächen fixierten⁵ homogenen Katalysatorsysteme.



Schema 1-1 : Klassifizierung von Hydrierkatalysatoren

1.2 Mechanismen homogener Hydrierkatalysatoren

Ein gut untersuchter Mechanismus⁶ eines Monohydrid-Katalysators ist im nachfolgenden Schema wiedergegeben.



Schema 1-2 : Monohydrid-Katalysemechanismus

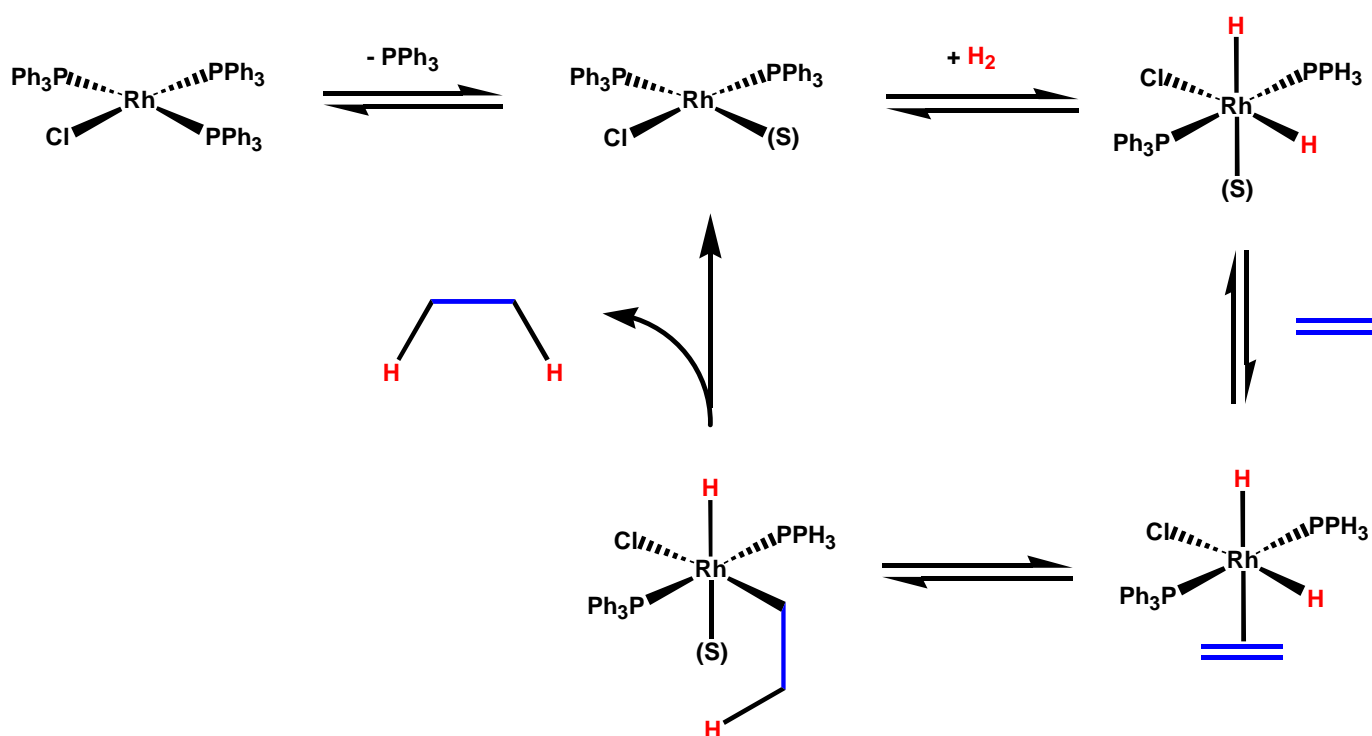
Der katalytisch aktive Komplex wird durch Abspaltung eines Phosphanliganden gebildet. Nach π -Koordination der Doppelbindung erfolgt β -Hydridwanderung zum σ -Alkyl-Rhodium(I)komplex. Oxidative Addition von Wasserstoff bildet einen Dihydridkomplex, welcher *via* reduktive Elimination zum gesättigten Produkt weiter reagieren kann. Die Olefinisomerisation erfolgt durch β -Hydrid-Abspaltung und anschliessender irreversibler Dekomplexierung des nichtterminalen Substrates.

Ein Nachteil dieser Monohydrid-Katalysatoren ist, dass ausschliesslich terminale Olefine reagieren und somit in den Produkten neben den gesättigten auch umgelagerte ungesättigte Verbindungen enthalten sind.

Aldehyde, Nitrile und Ester werden als funktionelle Gruppen toleriert und werden durch diesen Monohydrid-Katalysator nicht reduziert.

Der Tris(triphenyl)rhodiumchloridkomplex ist Vertreter der Dihydrid-Katalysatoren.

Dieser sogenannte Wilkinson-Katalysator ist koordinativ ungesättigt. Analog dem Monohydrid-Mechanismus wird angenommen,⁷ dass zuerst ein Phosphanligand abgespalten wird. Die erhaltene 14-Elektronen-Spezies addiert oxidativ Wasserstoff und erst im Anschluss daran erfolgt Koordination des Olefins. Nachfolgend an eine langsame β -Hydrid-Insertion erfolgt eine schnelle reduktive Eliminierung des Alkans unter Regeneration des Katalysators. Neben den untenstehend wiedergegebenen Reaktionsschritten existiert aber eine Reihe weiterer Gleichgewichte.



Schema 1-3 : Vereinfachter Mechanismus eines Dihydrid-Katalysators

Wie bereits im Kapitel der Klassifizierung von Hydrierkatalysatoren erwähnt wurde, tritt im Falle des Dihydrid-Katalysators keine Doppelbindungsisomerisation auf.

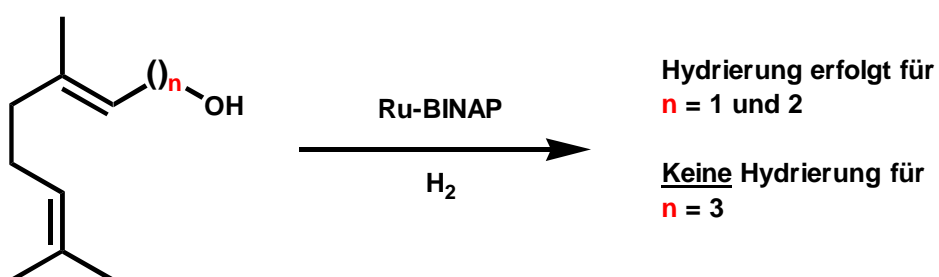
1.3 Substrattypen

Die homogenen Hydrierkatalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Selektivität aus. Diese Selektivität soll im folgenden an einigen Beispielen von Katalysatoren und Substraten erläutert werden.

Werden vom bereits erwähnten Rhodium-monohydridkatalysator ($\text{Rh}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})$) nur terminale Olefine hydriert, so hydriert der Wilkinson-Katalysator ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$) zusätzlich cyclische, 1,1-disubstituierte, *cis*- oder *trans*-disubstituierte und trisubstituierte Olefine. Die meisten funktionellen Gruppen wie Ketone, Carbonsäuren, Nitrile, Imine und sogar Nitrogruppen werden vom Wilkinson-Katalysator toleriert.

Spezielle, acyclische dreifachsubstituierte Doppelbindungen können ebenfalls von Rutheniumkomplexen reduziert werden. Ein von NOYORI entwickelter Ru-BINAP-Komplex^a hydriert ausschliesslich Olefine mit einer funktionellen Gruppe in geeigneter Position. Am Beispiel des Geraniols und seiner homologen Derivate lässt sich dies verdeutlichen.

Bei der Hydrierung von Geraniol durch den Ru-BINAP Katalysator wird ausschliesslich in Allylposition reduziert. Auch die entsprechende Doppelbindung im Homoallylalkohol kann noch hydriert werden. Wird aber das nächsthöhere Homologe als Substrat eingesetzt, erfolgt keine Umsetzung mehr.



Schema 1-4 : Geraniol, Homogeraniol und Homologes von Homogeraniol mit Ru-BINAP

Für den Fall des Ru-BINAP-Katalysator ist die Anwesenheit einer weiteren koordinierenden funktionellen Gruppe in einem Substrat für den Ausgang des Hydrierexperiments entscheidend. Dies zeigt sich auch bei der Hydrierung von Carbonylverbindungen. Hydriert werden ausschliesslich diejenigen

Carbonylverbindungen, welche ein weiteres Heteroatom in α -, β - oder γ -Position der zu reduzierenden Carbonylverbindung tragen. In β -Ketoestern wird die Carbonylfunktion mit hoher Selektivität zum entsprechenden Alkohol reduziert. Die Esterfunktion bleibt während der Hydrierung intakt.

Tetrasubstituierte Olefine werden von Iridiumkatalysatoren – den sogenannten Crabtree-Katalysatoren – umgesetzt. Funktionelle Gruppen wie Alkohole, Carbonylverbindungen oder Amide werden in Umsetzungen mit dem Crabtree-Katalysator ($[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$) toleriert.

Chromtricarbonylarenkomplexe weisen als Hydrierkatalysatoren eine spezielle Reaktivität auf.^e Konjugierte 1,3-Diene werden selektiv zu den entsprechenden (Z)-mono-ungesättigten Olefinen reduziert. Als Substrate werden acyclische 1,3-Diene oder Substrate, die an Chrom als 4-Elektronenligand koordinieren können, umgesetzt.

Alkine werden ebenfalls als 4-Elektronenliganden umgesetzt und liefern dabei selektiv die entsprechenden Z-Olefine.

In cyclischen Systemen werden neben den 1,3-Dienen auch 1,4-Diene (in Norbornadienderivaten) oder 1,5-Diene (in verbrückten Cyclooctadienderivaten) umgesetzt. Als funktionelle Gruppen werden Alkohole, Ether, Carbonylverbindungen, Phosphonate, sekundäre Amine, Carbonsäuren und –ester, Nitrile und Sulfone vom Katalysator toleriert.

Acyclische Enone als weitere 4-Elektronenliganden werden zu den entsprechenden gesättigten Ketonen umgesetzt. α,β -Ungesättigte Ester werden ebenfalls zu den entsprechend gesättigten Estern umgewandelt. Ketone werden ausschliesslich in β -Ketoestern zu den Alkoholen reduziert. Werden α , β -ungesättigte Aldehyde oder Imine umgesetzt, erhält man je nach Substrat einen gesättigten Aldehyd, ein gesättigtes Imin oder vollständig gesättigte Produkte (Alkohol oder Amin).

Es wird angenommen, dass das Substrat zweifach an Chrom koordiniert. Deuterierungsexperimente belegen eine 1,4-Addition und widerlegen somit, dass mechanistisch eine 1,2-Wasserstoffaddition mit nachfolgender Isomerisation für die erhaltenen Produkte verantwortlich ist.^e

Aromatische Systeme werden von allen bisher diskutierten Systemen nicht reduziert. Die Hydrierung aromatischer Systeme ist ein wichtiger industrieller Prozess, beispielsweise bei der Herstellung von Dieselkraftstoffen. Dieser Arbeitsschritt wird industriell mit heterogenen Systemen durchgeführt. Es sind wenige Beispiele homogener Hydrierkatalysatoren für die Reduktion von aromatischen Systemen bekannt.⁸ Ein Kobaltkomplex zeigt geringe Aktivität.⁹ Einige Rutheniumkomplexe¹⁰ zeigen erhöhte Aktivität und es ist auch möglich, die Hydrierung von einfachen Benzolderivaten in wässrigen Zweiphasensystemen durchzuführen.

1.4 Elementvielfalt der Hydrierkatalysatoren

Die in homogenen Hydrierkatalysatoren mit Abstand am häufigsten verwendeten Übergangsmetalle sind Rhodium,^{11,7} Palladium¹², Ruthenium,^{13,8} Iridium^{14,15} oder spezielle Chromkomplexe.¹⁶

In den letzten zehn Jahren wird ebenfalls vermehrt über die Verwendung zahlreicher weiterer Übergangsmetalle¹⁷ berichtet (vgl. Schema 1-5). Der Vorteil weiterer neuer Hydrierkatalysatoren liegt in der Chemoselektivität gewisser Systeme. Zusammenfassend finden sich die für Hydrierkatalysatoren tauglichen Elemente vorwiegend in der Gruppe 8 der Übergangsmetalle, wobei Ruthenium- und Rhodium-Komplexe zu den populärsten verwendeten Verbindungen in homogen katalysierten Hydrierungen zählen. Homogene Osmiumkatalysatoren wurden nicht sehr intensiv untersucht.¹⁸ Hydrierkatalysatoren von Nickel sind bekannt;¹⁹ einen allgemein einsetzbaren homogenen Katalysator dieses Metalls zu entwickeln ist Forschungsziel kürzlich erschienener Arbeiten.²⁰

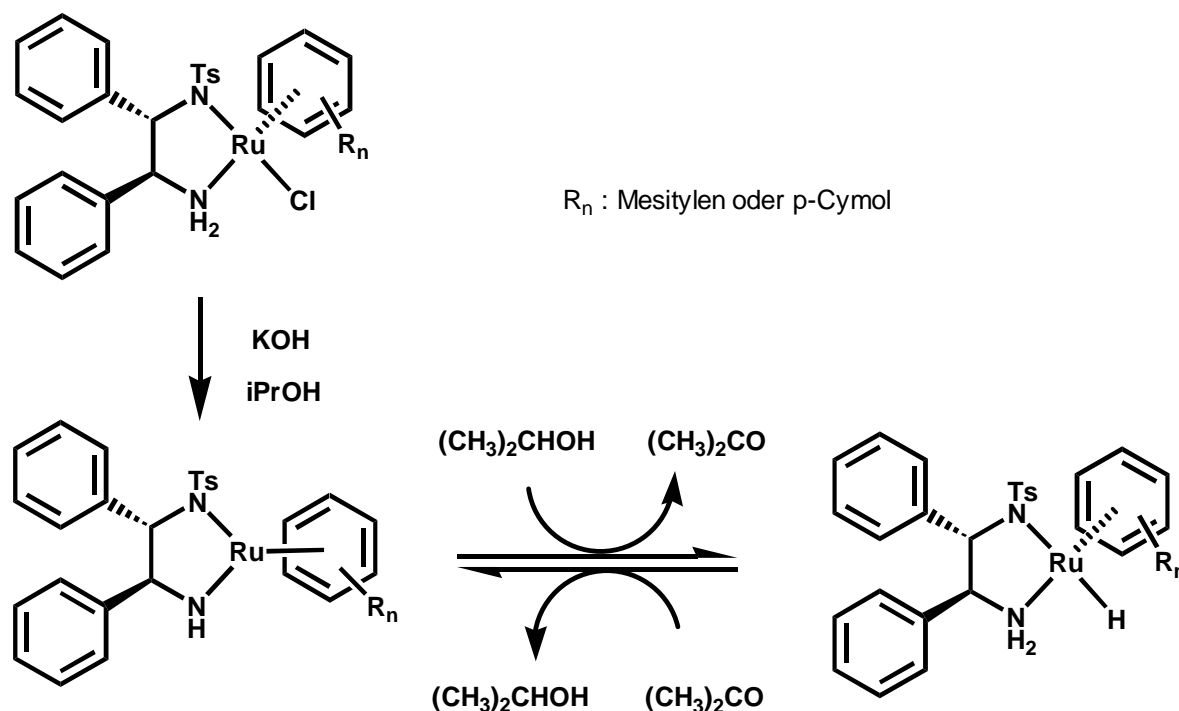
Gruppe VIII

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Schema 1-5 : Übergangsmetalle als Hydrierkatalysatoren (gelb unterlegt)

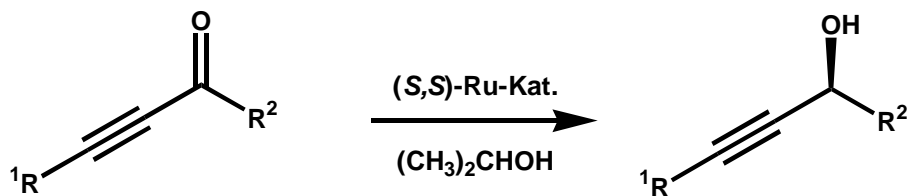
1.5 Transferhydrierungen

Nebst der durch Übergangsmetallkomplexe katalysierten Hydrierung mit molekularem Wasserstoff gibt es noch andere Möglichkeiten, ungesättigte funktionelle Gruppen zu reduzieren. Übergangsmetallkomplexe katalysieren den Hydridtransfer eines Wasserstoffdonors auf eine Carbonylgruppe. Die Carbonylfunktion wird dabei zum Alkohol reduziert. Aus der Fülle möglicher Übergangsmetall-Wasserstoff-Transfer Katalysatoren sei hier ein spezieller Komplex von NOYORI²¹ erwähnt, welcher die Wasserstoff-Transfer-Reduktion α,β -acetylenischer Ketone zu Propargylalkoholen katalysiert. Werden solche Substrate mit Wasserstoff hydriert, so erfolgt vorzugsweise Reduktion der Dreifachbindung. Bei der Katalysatorvorstufe handelt es sich um einen 18 Elektronen Ruthenium(II)-Komplex, welcher gemäss einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse in einer verzerrten Oktaederanordnung vorliegt.²² Behandelt man diesen Präkatalysator mit starken Basen wird ein Molekül HCl eliminiert.²³ Die Struktur dieses 16-Elektronen-Zwischenproduktes konnte ebenfalls durch Einkristallanalyse aufgeklärt werden. Die kurze Distanz (1.897 Å) zwischen dem Metall und dem Stickstoff ($\underline{M}H$) spricht für partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung.²⁴ Wird dieser Komplex in Abwesenheit einer Base mit 2-Propanol umgesetzt so bildet sich rasch Aceton und ein Hydridkomplex, für welchen im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei –5.47 ppm (D₈-Toluol) ersichtlich ist.



Schema 1-6 : Mechanismus des (S,S)-Ru-Wasserstoff-Transfers mit dem NOYORI-Katalysator

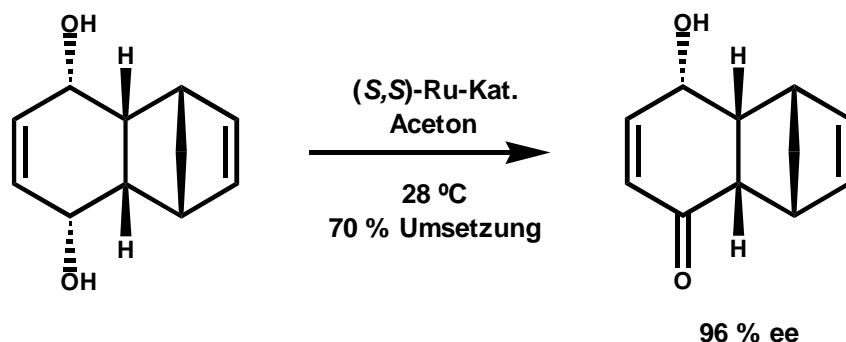
Dieser Hydridkomplex kann als Hydrat isoliert werden und seine vorstehend wiedergegebene Struktur wurde ebenfalls röntgenographisch nachgewiesen. In der nachfolgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengefasst.



Edukt R¹ / R²	Reaktionszeit [Std]	Ausbeute [%]	Ee [%]
C ₆ H ₅ / CH ₃	20	87	98
C ₆ H ₅ / C ₂ H ₅	12	97	97
C ₆ H ₅ / CH(CH ₃) ₂	5	98	99
TMS / CH(CH ₃) ₂	12	>99	99

Schema 1-7 : Hydridtransfer auf Ketone nach NOYORI

Ein Vorteil dieser Transferhydrierungen ist der geringe apparative Aufwand und die Tatsache, dass bei diesen Reaktionen auf Wasserstoffgas verzichtet werden kann. Ein weiterer Vorzug liegt darin, dass sich diese Katalysatoren auch für kinetische Racematspaltungen eignen.²⁵ Die maximale Ausbeute eines solchen Prozesses ist üblicherweise 50%. Somit fallen auch im besten Fall 50% des unerwünschten Isomeren als Nebenprodukt an. Anders verhält es sich, wenn diese Reaktion an meso-Verbindungen ausgeführt wird. Die Produkte der Desymmetrisierung werden in über 50% Ausbeute und mit guten optischen Reinheiten erhalten. Ein Beispiel einer solchen Anwendung ist untenstehend wiedergegeben.



Schema 1-8 : Desymmetrisierung mit NOYORI's-Katalysator

Eine Anwendung dieses Katalysators nach dem Prinzip der dynamischen kinetischen Racematspaltung²⁶ wurde aber bisher noch nicht gefunden. Ein genereller und wesentlicher Nachteil aller Wasserstofftransferreaktionen ist, dass der oxidierte Wasserstoffdonor in stöchiometrischen Mengen als Neben- oder Abfallprodukt anfällt. Obwohl die Hydrosilylierung von Ketonen mit anschließender Hydrolyse ebenfalls einer analogen Reduktion entspricht, wird diese Reaktion an anderer Stelle im Detail beschrieben.²⁷

2 Enantioselektive homogene Hydrierkatalysatoren

Im vorangehenden Kapitel wurden homogene Hydrierkatalysatoren im allgemeinen behandelt. Im folgenden Kapitel soll näher auf das Gebiet der enantioselektiven homogenen Hydrierkatalysatoren eingegangen werden.

Um die Überschaubarkeit zu bewahren, werden grundsätzliche Aspekte anhand einer Auswahl spezieller Systeme detailliert erläutert.

Diese sind :

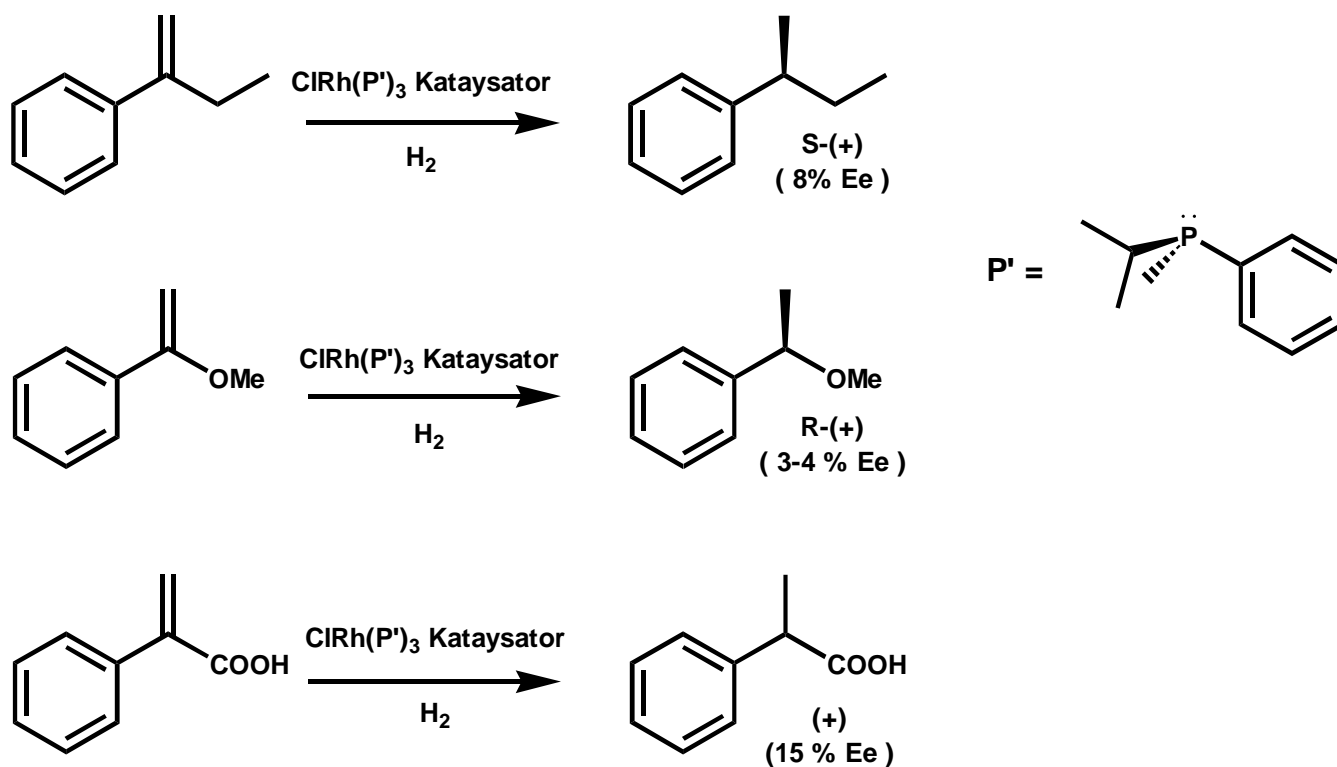
- Entwicklung chiraler Hydrierkatalysatoren
- Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Rhodium(I)DIPHOS-katalysierten Hydrierung.
- Enantioselektive homogene Hydrierkatalysatoren weiterer Metalle

Die bereits erwähnte Selektivität homogener Katalysatoren zeigt sich im besonderen bei den enantioselektiven Systemen. So gibt es Katalysatoren, welche sich speziell für die asymmetrische Reduktion von Doppelbindungen in funktionalisierten Substraten eignen und solche, welche wiederum sehr selektiv unfunctionalisierte ungesättigte Olefine reduzieren.

Die Vielfalt dieser Systeme ist enorm und in ständigem Wachstum.²⁸

2.1 Entwicklung chiraler Hydrierkatalysatoren

Mit der Verwendung der ersten chiralen Phosphanliganden durch HORNER²⁹ und KNOWLES³⁰ (Monsanto) konnten bereits zwei Jahre nach den ersten homogenen Hydrierkatalysatoren von WILKINSON geringe Stereoinduktionen beobachtet werden. Im untenstehenden Schema sind die von KNOWLES und SABACKY und HORNER durchgeführten Experimente wiedergegeben.

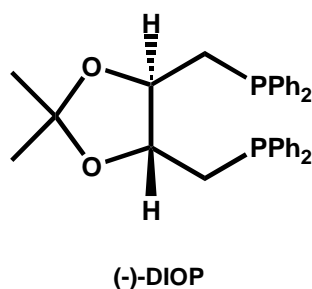


Schema 2-1 : Historische Experimente von HORNER und KNOWLES

Die chiral modifizierten Liganden weisen am Phosphoratom ein stereogenes Zentrum auf. Solche Liganden nennt man Hornerphosphane. Obwohl die beobachtete Stereoinduktion mit einem Enantiomerenüberschuss von 15% Ee aus heutiger Sicht sicherlich keine Euphorie auszulösen vermag, steht dieses Resultat für den Anfang von zahlreichen weiteren Arbeiten mit dem Ziel der Erhöhung der Stereoinduktion, des Reaktionsumsatzes und der Aktivität der Hydrierkatalysatoren.

CIRh(P')_3 Kataysator
 H_2
90 % Ee
 $\text{P}' =$ Cyclohexyl, Ph, o-Anisidyl

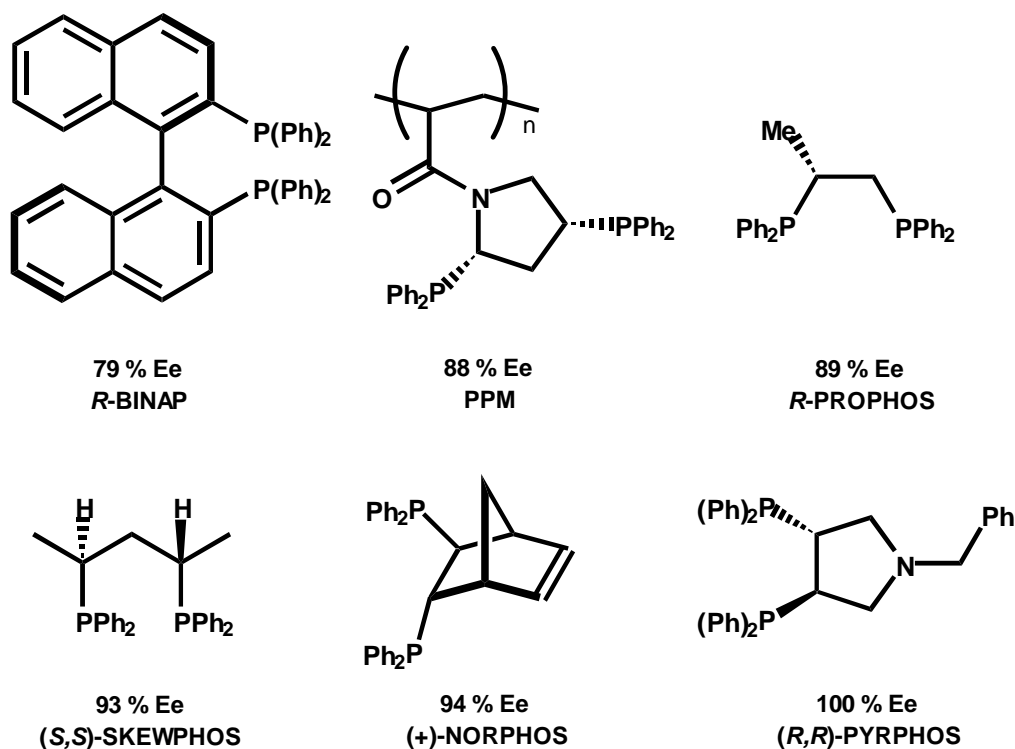
Im selben Jahr veröffentlichte KAGAN³² eine erste erfolgreiche Anwendung eines verbrückten Diphosphanliganden (DIOP).



Die Stereozentren erzwingen eine Verdrillung von sperrigen Aryl- oder Alkylsubstituenten am Phosphoratom im Metallkomplex. Die Übertragung der Chiralität findet indirekt und sehr effizient statt.

Kürzlich erschienene Arbeiten³³ ziehen in Betracht, dass nicht ausschliesslich die Verdrillung und Starrheit der Ligandanordnung für den Erfolg der Stereoinduktion massgebend ist : Der zwischen dem Metall und den beiden Phosphoratomen aufgespannte Winkel beeinflusst die Reaktivität und ist somit ist denkbar, dass diastereoisomerer Zwischenprodukte ungleiche Reaktivität aufweisen.

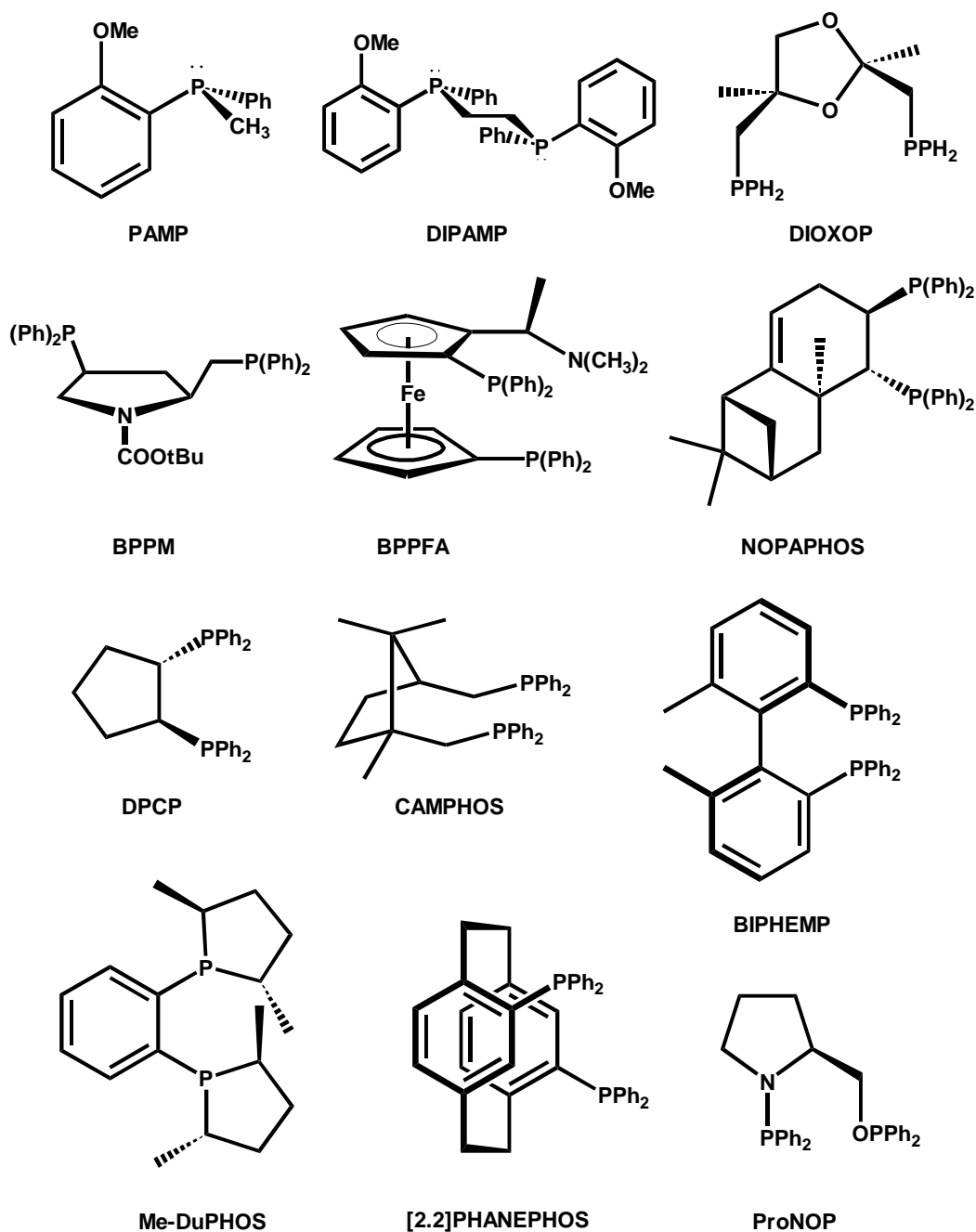
Die mit Rhodiumphosphankomplexen erzielten Fortschritte³⁴ lassen sich gut mit den erreichten Hydrierresultaten bei der Herstellung von L-DOPA dokumentieren. L-DOPA ist ein wichtiges Pharmakon und findet Anwendung in der Therapie von Patienten, welche von der Parkinson'schen Krankheit (Schüttellähmung) betroffen sind. Einige Resultate sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefasst.



Schema 2-4 : BINAP,³⁵ PPM,³⁶ PROPHOS,³⁷ SKEWPHOS,³⁸ NORPHOS,³⁹ PYRPHOS⁴⁰

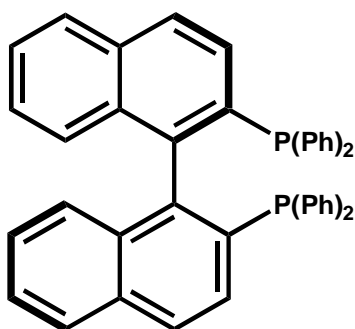
Die vorangehende Tabelle gibt nur eine Auswahl entwickelter Ligandsysteme wieder. Im nachfolgenden Schema sind weitere Strukturen von Diphosphanliganden wiedergegeben, welche in Form ihrer Rhodiumkomplexe bei asymmetrischen Hydrierungen von α -(Acrylacetyl-amino)-carbonsäuren und -ester bemerkenswert hohe Stereoinduktionen erzielen.

Weitere optisch reine Chelatphosphate^{41, a, 40} wurden in der Nachfolgezeit entwickelt und die Systeme derart verbessert, dass in einigen Fällen sogar die Stereospezifität von Enzymen erreicht werden konnte. Die Anzahl entwickelter Ligandsysteme ist gross und lediglich eine kleine Auswahl erfolgreicher Ligandsysteme, welche sich auf einer grösseren Palette von Substraten durchsetzen konnte, ist nachfolgend wiedergegeben.



Schema 2-5 : PAMP⁴², DIPAMP⁴², BPPM⁴³, BPPFA⁴³, DIOXOP⁴⁴, NOPAPHOS⁴⁵, CAMPHOS^d, BIPHEMP⁴⁶, Me-DuPHOS⁴⁷, [2.2]PHANEPHOS⁴⁸ und ProNOP⁴⁹

Ein Meilenstein in der Entwicklung chiral verbrückter Diphosphanliganden ist der axial chirale Binaphthylligand von NOYORI.



BINAP

Schema 2-6

Die bisher diskutierten Rhodium(I)-komplexe weisen im allgemeinen eine grosse Aktivität auf. Hohe Stereoselektivität lässt sich durch Verwendung von Rhodium(I)-komplexen aber nur mit speziellen Substraten erreichen. Eine generelle Anwendungsbreite wird durch die von NOYORI entwickelten Ruthenium(II)-BINAP-Komplexe ermöglicht.⁵⁰

Dies kann am Beispiel der Hydrierung von Geraniol zu Citronellol gut belegt werden : Erfolgt die Hydrierung mit dem Rhodium-BINAP-Komplex so wird eine Stereoinduktion von maximal 70% Ee erhalten.⁵¹ Die Ruthenium-BINAP-Komplex katalysierte Reaktion liefert Citronellol von 96 – 99% Ee.

Man nimmt an, dass als Zwischenstufen der durch Rhodium(I)- oder Ruthenium(II)-BINAP-Komplexe katalysierten Reaktionen Chelatkomplexe auftreten, in welchen die olefinische Doppelbindung und eine Carbonylfunktion oder eine Hydroxylgruppe des Substrates an das Metallzentrum koordiniert.

Die beiden Katalysatoren reagieren nach unterschiedlichen Mechanismen. Im Fall des Rhodium(I)-BINAP-Komplex handelt es sich um einen Dihydridkatalysator.^e Die Reaktion des Ruthenium(II)-BINAP-Komplex beinhaltet eine Monohydridspezies.^f

Dies stellt eine mögliche Erklärung für den überraschenden Umstand, dass bei der Hydrierung von Geraniol bei Verwendung eines identischen Steuerliganden mit dem Rhodium(I)-Katalysator eine dem entsprechenden Ruthenium(II)-Katalysator konträre Stereoinduktion erfolgt.

2.2 Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Rhodium(I)-DIPHOS-katalysierten Hydrierung.

Der Mechanismus der Hydrierung von Acetamidozimtsäureacrylaten mit dem achiralen Rhodium(I)-DIPHOS-Katalysator wurde 1983 von HALPERN⁵² untersucht. Durch Kernresonanzspektroskopie konnten Strukturen wichtiger Zwischenprodukte des Katalysezyklus nachgewiesen werden. So wurde beispielsweise gezeigt, dass sich zwischen solvatisiertem Komplex und Substrat schnell ein Katalysator-Substrataddukt ausbildet. Eine Einkristallröntgenanalyse ergab, dass sowohl die Doppelbindung wie auch der Amidsauerstoff an das Metall koordinieren. Sorgfältige kinetische Messungen ergaben, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die oxidative Addition von molekularem Wasserstoff ist. Tieftemperatur-Kernresonanzexperimente, in welchen der Katalysezyklus auf dieser Stufe eingefroren wurde, ergeben einen Katalysator-Substratkomplex, welcher am Metall zwei Hydridliganden in *cis*-Stellung aufweist.

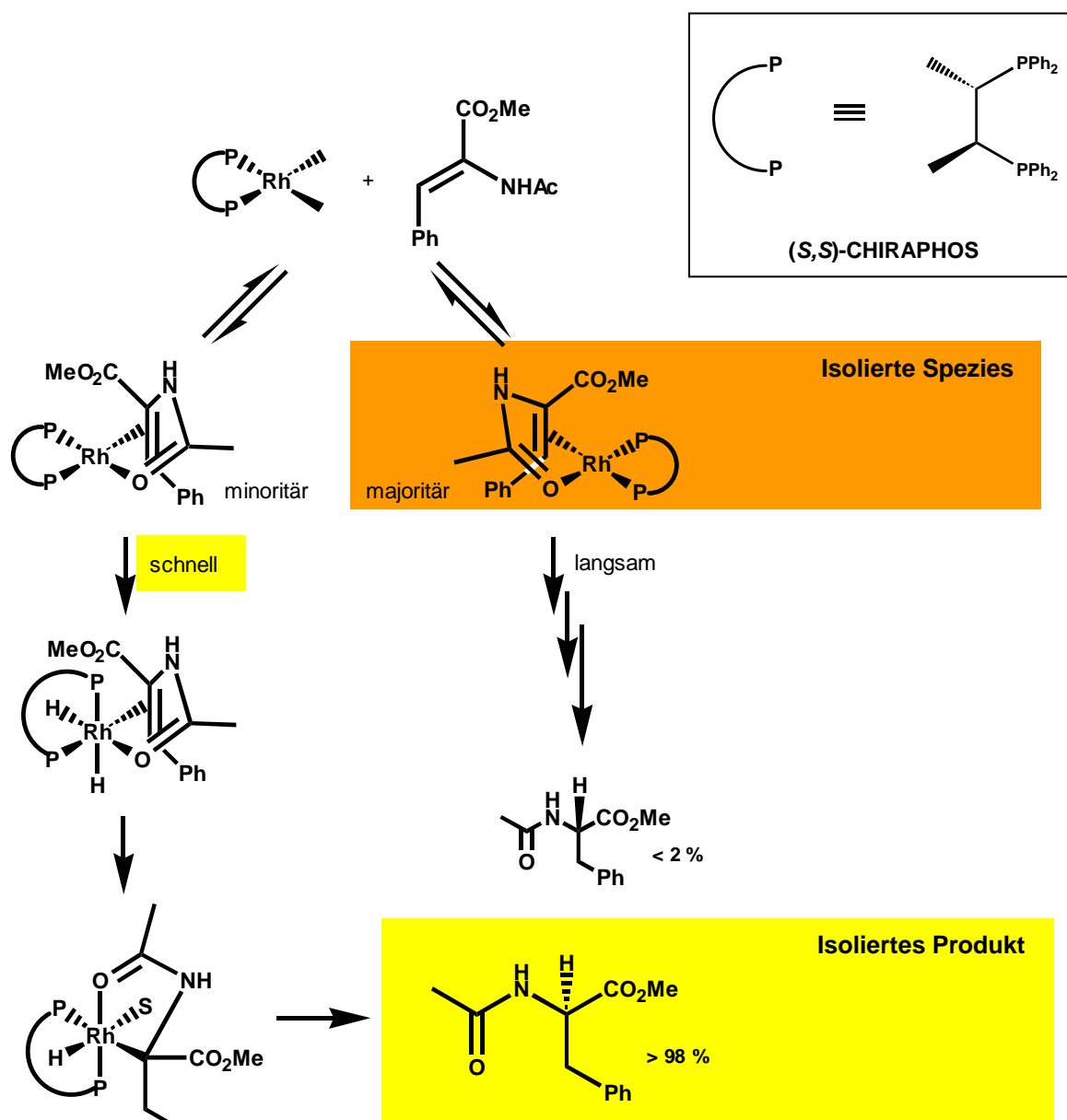
Analoge Messungen mit dem chiralen Rhodium(I)-(S,S)-CHIRAPHOS-Komplex ergab für die Reaktion mit dem prochiralen Acetamidozimtsäuremethylester ein komplizierteres Bild :

Enantiotope Koordinationsmöglichkeiten des prochiralen Olefins bilden zwei zueinander diastereoisomere Komplexe unterschiedlicher Reaktivität aus. Es ist anzumerken, dass spektroskopisch nur einer dieser beiden diastereomeren Komplexe nachgewiesen werden kann. Eine hauptsächlicher Reaktionsablauf via dieser Struktur steht aber im Widerspruch zu dem im Produkt gebildeten Stereozentrum.

HALPERN erklärt diesen Sachverhalt folgendermassen : Die beiden diastereoisomeren Katalysator-Addukt Komplexe stehen untereinander in einem raschen Gleichgewicht. Da NMR-spektroskopisch nur einer der beiden Komplexe nachgewiesen werden kann, ist anzunehmen, dass das für den Verlauf der Reaktion verantwortliche Zwischenprodukt minoritär (< 5%) im Gleichgewicht vorliegt. Folglich muss die Reaktivität beider diastereoisomerer Zwischenprodukte deutlich unterschiedlich sein. Das minoritäre Isomere reagiert wesentlich schneller mit Wasserstoff als das nachgewiesene Isomere. Für den Rhodium(I)-(S,S)-CHIRAPHOS-Katalysator konnte dies nur indirekt durch diese Beobachtung nachgewiesen werden. Im Falle des Rhodium(I)-(R,R)-DIPAMP-Katalysators liegt ein 11 : 1 Gemisch beider diastereoisomerer Substrataddukte vor und somit ist auch das

minoritäre Zwischenprodukt (8.3 %) ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Lässt man dieses Gemisch mit Wasserstoff reagieren, beobachtete HALPERN, dass sich ausschliesslich das im Gleichgewicht minoritäre Diastereoisomer umsetzt.

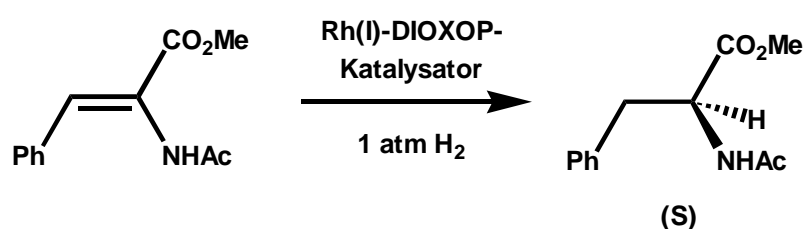
Im untenstehenden Reaktionsschema ist der von HALPERN etablierte Reaktionsmechanismus wiedergegeben.



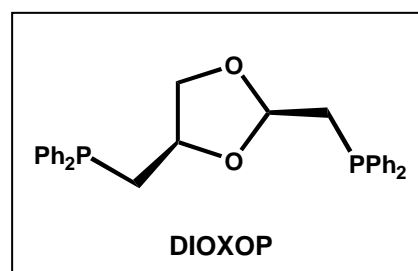
Schema 2-7 : Reaktionsmechanismus nach HALPERN

Die Dissoziationsenergie des Katalysator-Substratkomplex liegt für den aus Rhodium(I)-(S,S)-CHIRAPHOS und Acetamidozimtsäuremethylester gebildeten Komplex in der Größenordnung von 18 kcal/mol. Um hohe Stereoinduktion zu erhalten ist es daher wichtig, dass durch genügend hohe Reaktionstemperatur ein schnelles Gleichgewicht der beiden diastereoisomeren Substrat-Addukt-Komplexe ermöglicht wird. Ist die Reaktionstemperatur zu tief, erfährt das Produkt eine Einbusse der optischen Ausbeute. Über das Ausmass dieser Einbusse kann keine Voraussage gemacht werden.

In einem ausgewählten Fall bedeutet dies aber, dass bei 0 °C Reaktionstemperatur mit einem Rhodium(I)-DIOXOP-Katalysator ein vollständiges Racemat und bei 100 °C ein Enantiomerenüberschuss von immerhin 60% (Enantiomerenverhältnis 80 : 20) erhalten wird.⁵³



Reaktionstemperatur [°C]	% E.e.
0	0
25	1
50	34
75	52
100	60



Schema 2-8 : Temperaturabhängigkeit der Hydrierung eines Acetamidoderivates mit DIOXOP

Die Rhodium(I)-Katalysatoren wurden weiterentwickelt und so ist es möglich, auch vierfachsubstituierte Doppelbindungen in β -substituierten, $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aminosäuren mit guter Regioselektivität und hoher optischer Ausbeute umzusetzen.^b

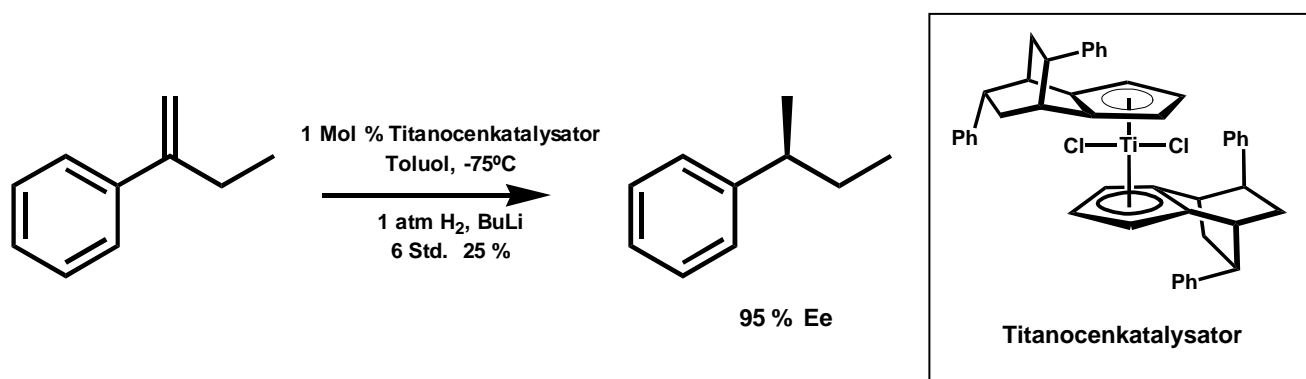
2.3 Enantioselektive homogene Hydrierkatalysatoren weiterer Metalle

Bei der Hydrierung von unterschiedlichen Substraten ohne zusätzlich koordinierende funktionelle Gruppen wurden bisher weder von Rhodium(I)-Katalysatoren⁵⁴ noch von Ruthenium(II)-Komplexen allgemein hohe Stereoinduktion erhalten.

Es gibt aber Komplexe weiterer Metalle, welche diese Aufgabe übernehmen. Die Entwicklung allgemeiner Katalysatoren für die Hydrierung unfunktionalisierter Olefine begann erst in den letzten Jahren, es wurden aber bereits einige sehr interessante Systeme gefunden und entwickelt.

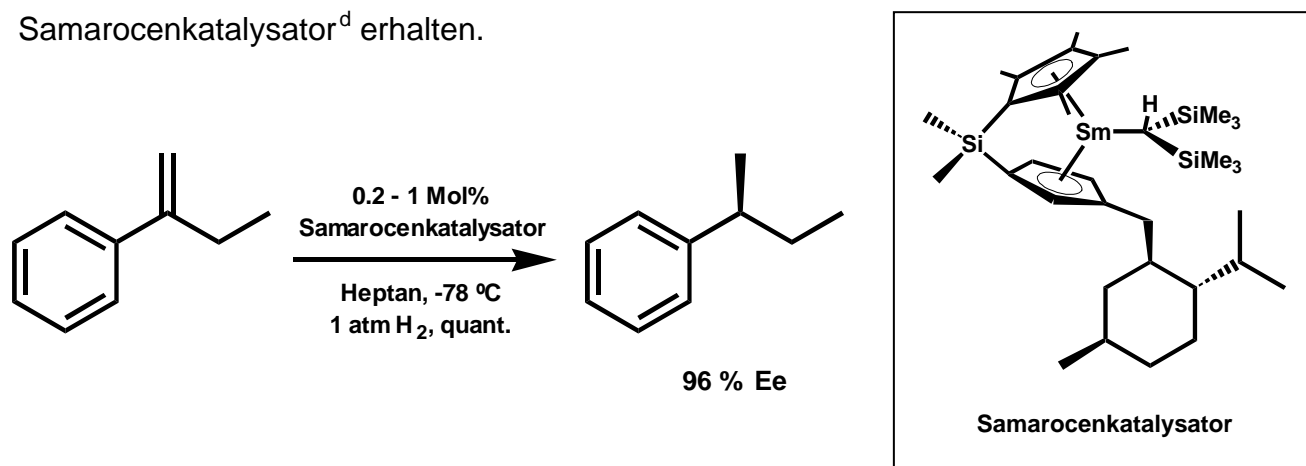
Erste erfolgreiche Hydrierungen unfunktionalisierter Olefine mit chiralen Titanocen-katalysatoren gelangen 1979 KAGAN.⁵⁵

Neue Titanocenderivate ermöglichen auch bei tiefen Temperaturen eine gute Umsetzung. Dies ist deshalb notwendig, da die optische Ausbeute des Produktes im Gegensatz zu den Rhodium(I)-Komplexen mit zunehmender Temperatur abnimmt.^a



Schema 2-9 : Hydrierung eines unfunktionalisierten Substrates

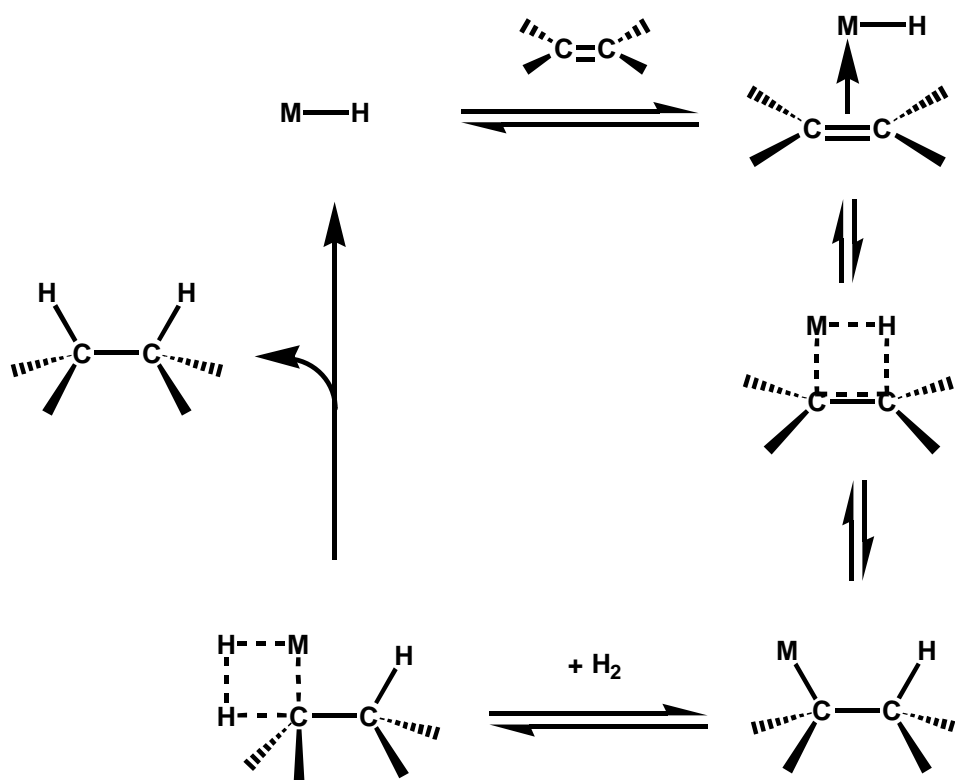
Ähnliche Werte bei besserer Umsetzung wurden ebenfalls mit einem Samarocen-katalysator^d erhalten.



Schema 2-10 : Hydrierung eines unfunktionalisierten Substrates

Kinetische Messungen⁵⁶ ergaben, dass sich das Olefin irreversibel an den Katalysator koordiniert. Für die Umsetzungsfrequenz (TOF) bei diesem sehr schnellen Lanthanidkatalysator ist die Samarium-Kohlenstoffbindungs-Hydrogenolyse limitierend.

Es konnte gezeigt werden, dass in solchen Fällen nicht die sonst für Übergangsmetalle üblichen Abläufe wie oxidative Addition und reduktive Eliminierung, sondern Metatheseschritte verantwortlich sind. Ein vorgeschlagener Mechanismus ist untenstehend wiedergegeben.



Schema 2-11 : Mechanismus der Lanthanidocen-Hydrierung

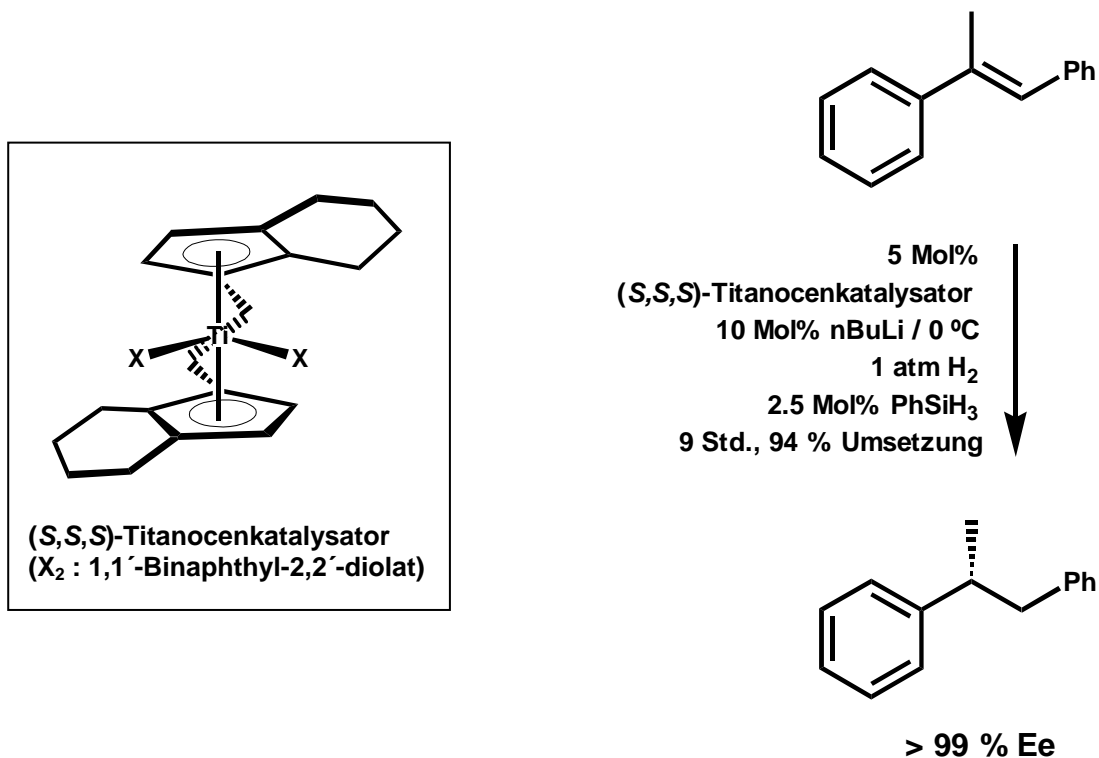
Kinetischen Daten weiterer Forschungen^c an diesem Katalysatortyp bestätigen den postulierten Mechanismus.

Wasserstoff reicht für die Aktivierung dieser Katalysatoren aus. Bis(trimethylsilyl)methan tritt dabei unter Bildung eines Metallhydridkomplexes als Abgangsgruppe auf.

Da der erwähnte Samarocenkatalysator nur Substrate mit mono- und disubstituierten Doppelbindungen umsetzt, entwickelte BUCHWALD⁵⁷ weitere chirale

Titanocenkatalysatoren, welche ebenfalls dreifachsubstituierte Doppelbindungen unfunktionalisierter Substrate mit hoher Stereoinduktion umzusetzen.

Der Präkatalysator enthält 1,1'-Binaphthol. Da sich unter den Aktivierungsbedingungen nicht ausschliessen lässt, dass sich das 1,1'-Binaphthol vom Metall löst, ist dessen Funktion als Steuerelement unklar.

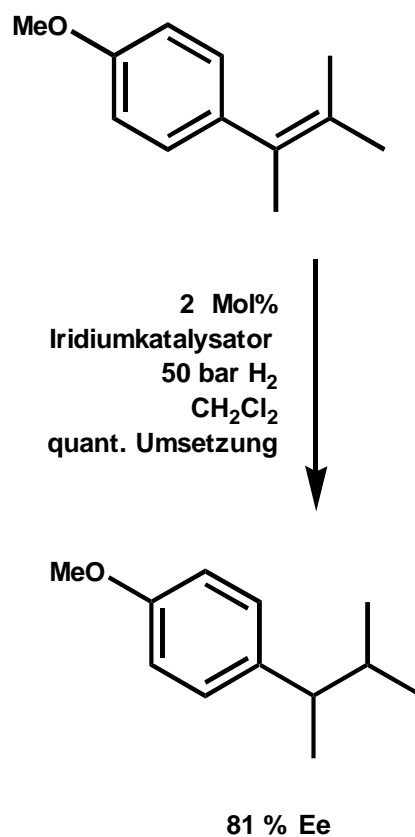
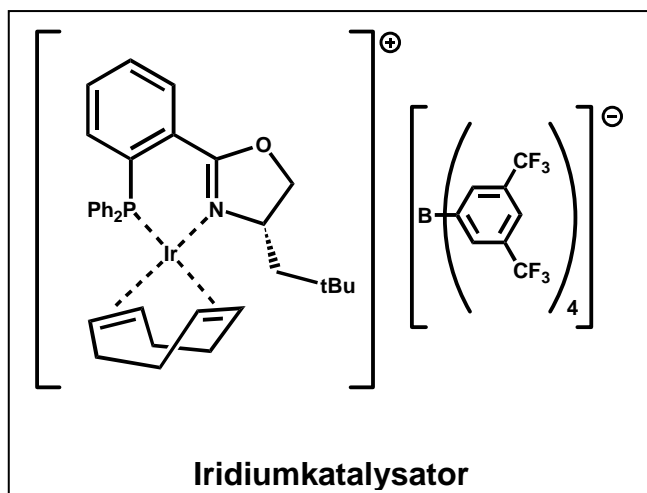


Schema 2-12 : Titanocenkatalysierte Hydrierung von unfunktionalisierten Olefinen

Obwohl sich mit den genannten Titanocenkatalysatoren sehr hohe optische Ausbeuten erzielen lassen, sind grössere Katalysatormengen (> 5 Mol%) für eine gute Umsetzung erforderlich.

PFALTZ⁵⁸ entwickelte einen sehr aktiven Iridiumkatalysator, mit welchem sich für solche Substrate ebenfalls sehr hohe Enantiomerenüberschüsse bei deutlich geringeren Katalysatormengen erzielen lassen.

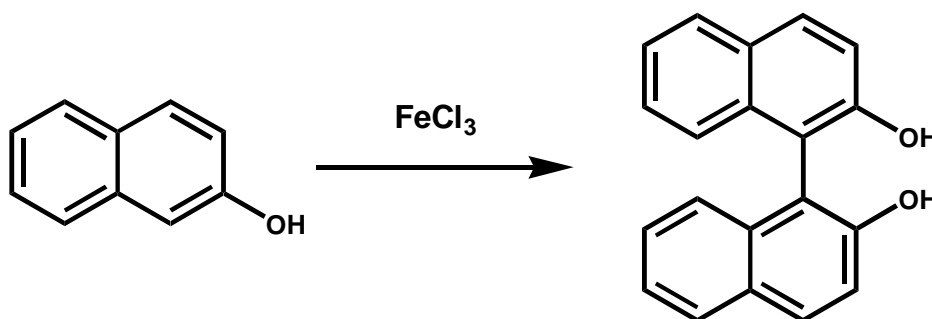
Ein weiterer Vorteil ist, dass sich mit diesem Iridiumkatalysator ähnlich den Crabtree-Katalysatoren auch tetrasubstituierte unfunktionalisierte Substrate umsetzen lassen.



Schema 2-13 : Hydrierung einer tetrasubstituierten Doppelbindung nach PFALTZ

3 Eisenkatalysatoren

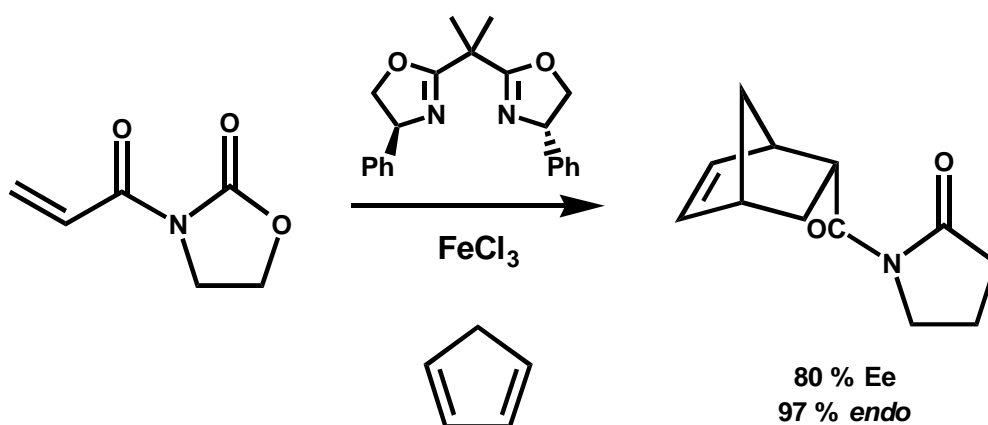
Eisen als eines der häufigsten Metalle der Erdkruste zeichnet sich sowohl durch gute allgemeine Umweltverträglichkeit als auch beim Menschen durch eine gute physiologische Verträglichkeit aus und bildet nicht zuletzt wegen des geringen Preises einen äusserst attraktiven Rohstoff. Anorganische Eisensalze werden oft als Katalysatoren in organischen Reaktionen eingesetzt: Ein bekanntes Beispiel ist die durch Eisen(III)chlorid katalysierte Aryl-Aryl-Verknüpfung von β -Naphthol zu racemischem (\pm)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl,⁵⁹ einer Zwischenstufe bei der Herstellung des optisch aktiven Liganden BINAP.



Schema 3-1 : BINAPTHOL Synthese

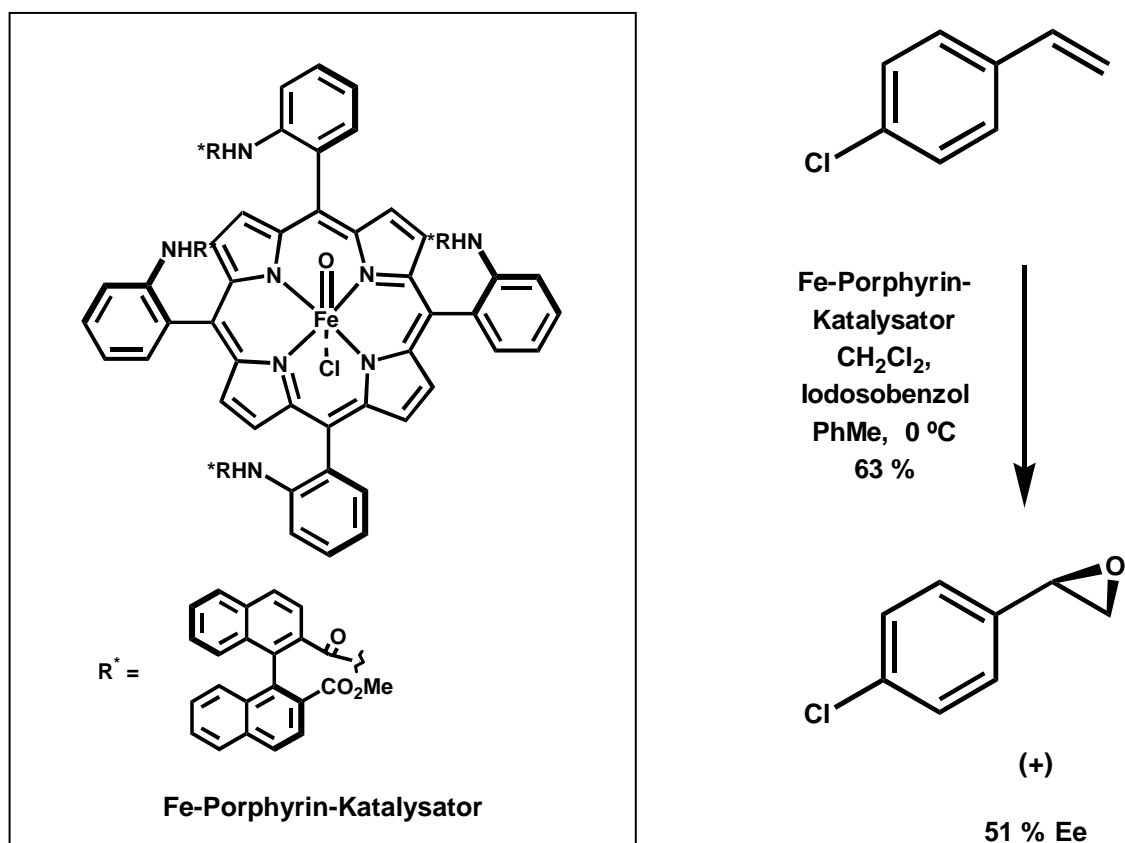
Wasserfreies Eisentrichlorid findet als Lewisäure ebenfalls als Katalysator in Friedel-Crafts-Reaktionen oder der Halogenierung von Aromaten Anwendung.

Ein chiral modifiziertes Eisen(III)salz erlaubt asymmetrische Diels-Alder Reaktionen. Als Stereoinduktor in der enantioselektiven Lewisäure wird ein verbrückter Bisoxazolinligand eingesetzt.⁶⁰



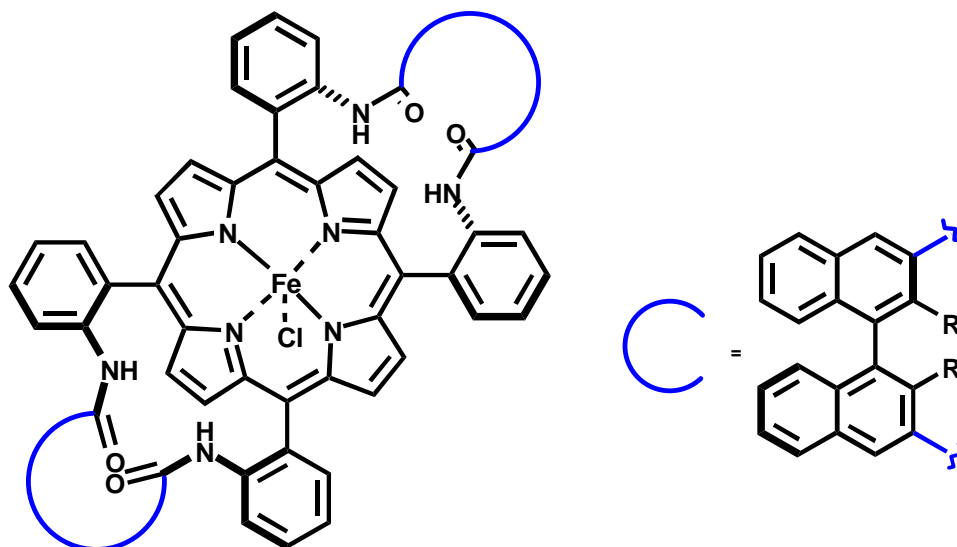
Schema 3-2 : Lewisäure katalysierte Diels-Alder Reaktion

GROVES⁶¹ entwickelte chirale Eisenporphyrinkatalysatoren für asymmetrische Epoxidierungsreaktionen. Das beste Resultat bezüglich Umsetzung und Enantioselektivität wird mit p-Chlorstyrol erreicht. Das entsprechende (+)-Epoxid wird in 63% Ausbeute und mit 51 % Ee erhalten.



Schema 3-3 : Epoxidierungsreaktion mit einem Eisenporphyrinkatalysator

Weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet gipfeln kürzlich in einem Eisenporphyrinkatalysator, welcher terminale Olefine in sehr hohen Umsetzungszahlen und mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 92% Ee oxidiert.⁶²



Schema 3-4 : Neuste Eisenporphyrinkatalysatoren

Obwohl Eisenkomplexe unterschiedlicher Oxidationsstufen katalytische Aktivität aufweisen, werden in diesem Kapitel ausschliesslich diejenigen Eisenkatalysatoren diskutiert, in welchen entweder formal von Eisen(0)komplexen ausgegangen wird oder Eisenkomplexe höherer Oxidationsstufen durch reduktive Aktivierung formal zu Eisen(0)komplexen oder zu kationischen Eisen(I)-Alkylkomplexen reduziert wurden. Die bisher gefundenen Eisenhydrierkatalysatoren stellen Vertreter dieses Typ von Eisenkatalysatoren dar.

Die Diskussion dieser Eisenkatalysatoren wird folgendermassen aufgeteilt :

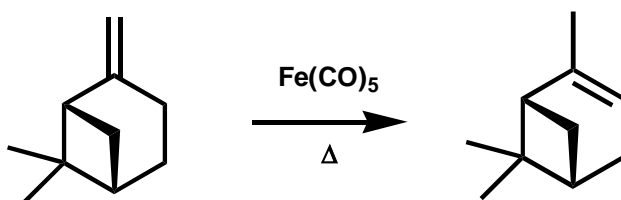
- Eisenkatalysatoren mit Carbonylliganden
- C-C-Bildung in der Ligandsphäre
 - Cycloaddition
 - Cyclodimerisierung
 - Carbocyclisierung
 - Cotrimerisierung
 - Ethylenpolymerisation
- Eisenhydrierkatalysatoren

3.1 Eisenkatalysatoren mit Carbonylliganden

Ein prominenter Eisenkatalysator ist Eisenpentacarbonyl, welches zur Alkenisomerisierung eingesetzt werden kann.

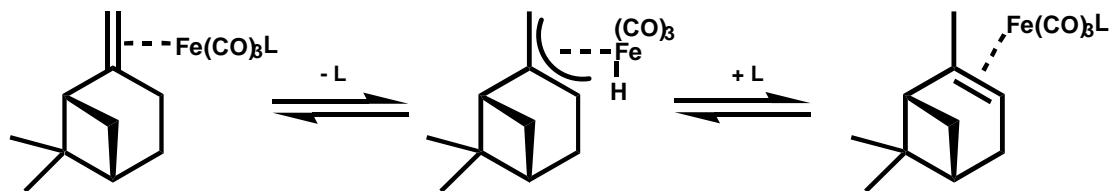
Eine thermische oder photolytische Aktivierung des Eisenpentacarbonyls führt zu einer katalytisch aktiven Eisencarbonylspezies. Ob in der katalysierten Isomerisierungsreaktion ein Tetracarbonyleisen-Alkenkomplex⁶³ oder ein Tricarbonyleisen-Dialkenkomplex⁶⁴ als reaktive Spezies auftritt, ist noch unklar. Eine aktive Teilnahme von koordinierenden Lösungsmittelmolekülen ist nicht auszuschliessen.

In dieser Reaktion wird in der Regel das thermodynamisch stabilere Olefin gebildet. Ein bekanntes Anwendungsbeispiel ist die Isomerisierung von β -Pinen zu α -Pinen.⁶⁵



Schema 3-5 : Olefinisomerisierung

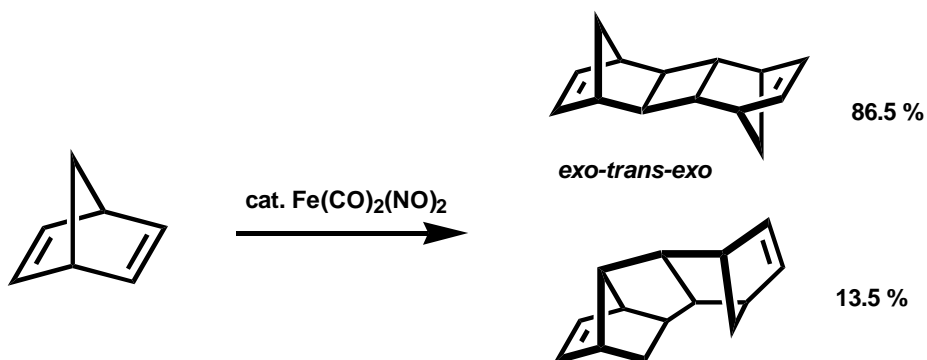
Der primär gebildete π -Komplex des β -Pinens wandelt sich durch Hydridabstraktion zum Allylkomplex um. Durch Hydridverschiebung bildet sich der π -Komplex des α -Pinens aus. Ein Austausch des Alkenliganden schliesst den Reaktionszyklus.



L = Pinen oder Lösungsmittel

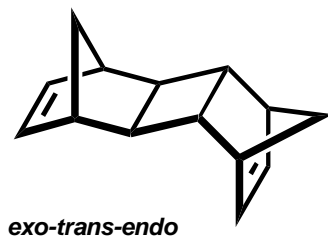
Schema 3-6 : Pinenisomerisation

Der Dicarboxyldinitrosyleisenkomplex katalysiert die Dimerisierung von Norbornadien.^a Dabei bildet sich ein Gemisch der möglichen Norbornadiendimeren durch [2+2] Cycloaddition. JOLLY, STONE und MACKENZIE geben die untenstehende Produktezusammenstellung an.



Schema 3-7 : Produkte der Norbornadiendimerisierung nach JOLLY, STONE und MACKENZIE

Die von den Autoren ermittelte Struktur des minoritären Norbornadiendimeren erscheint aber aus heutiger Sicht zweifelhaft.^b Es ist anzunehmen, dass es sich bei dieser Komponente um das unsymmetrische *exo-trans-endo*-Isomere handelt.



Schema 3-8 : *exo-trans-endo*-Norbornadiendimeres

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁶⁶, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und der $\text{Fe}_2(\text{AsMe}_2)(\text{CO})_6(\text{NO})$ -Komplex⁶⁷ katalysieren diese Norbornadiendimerisierung ebenfalls. Im letzteren Fall erhält man ausschliesslich das *exo-trans-exo*-Dimere in kurzer Reaktionszeit und guter Ausbeute.

3.2 C- C-Bildung in der Ligandsphäre

Die Eisenkatalysatoren, die im folgenden Kapitel behandelt werden, könnten als Cyclooligomerisierungskatalysatoren zusammengefasst werden. Die Reaktionsbezeichnungen der Autoren werden aber dabei beibehalten.

Neben unterschiedlicher Terminologie einzelner Reaktionstypen werden insgesamt sehr ähnliche Katalysatoren eingesetzt, die sich in ihrer Art geringfügig unterscheiden und mitunter ähnliche Reaktivität aufweisen.

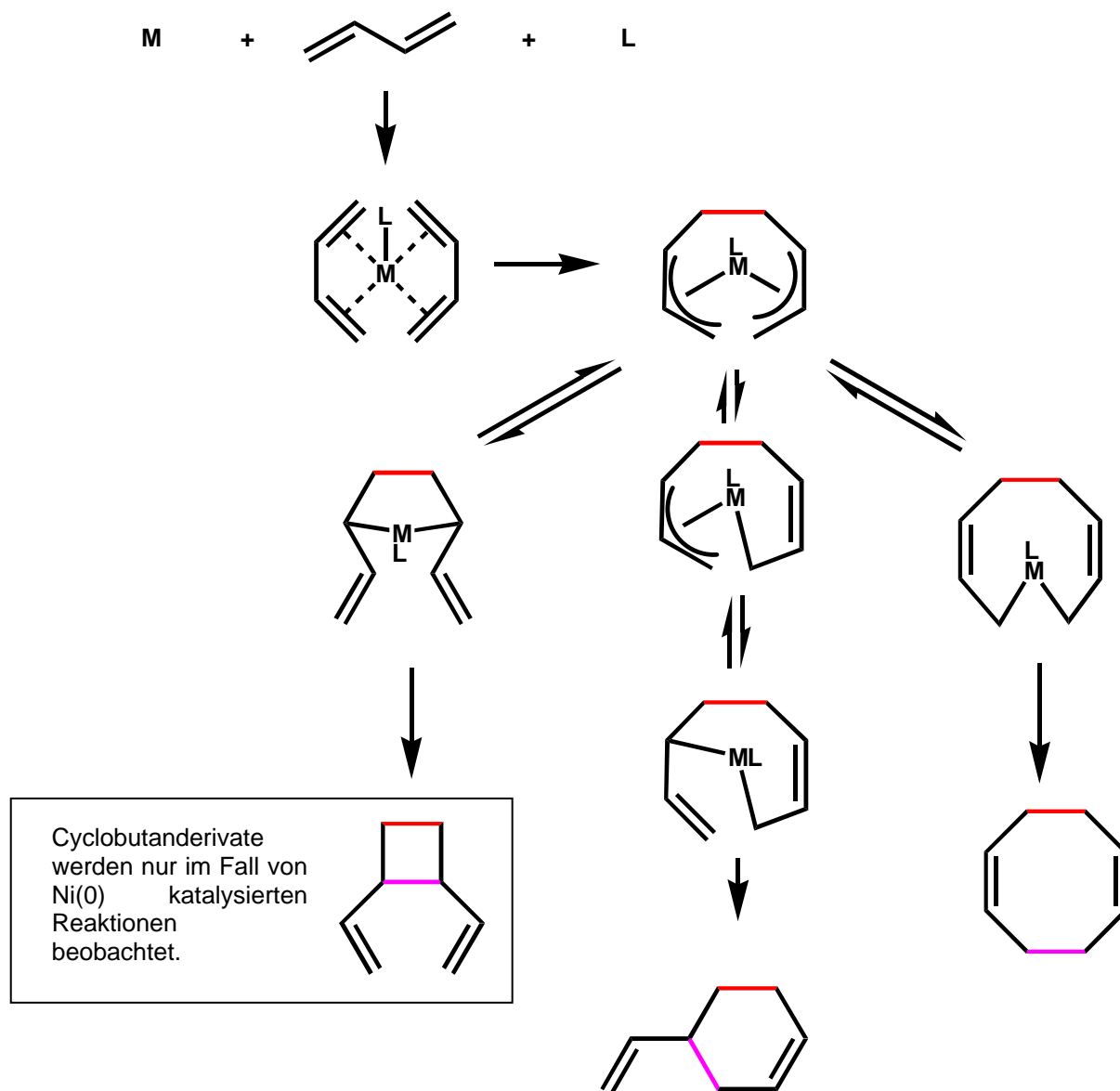
Die Katalysatoren im folgenden Abschnitt werden vorzugsweise direkt in Lösung und kurz vor der eigentlichen Reaktion (*in situ*) durch Aktivierung mit starken Reduktionsmitteln hergestellt. Die Katalysatoren weisen insgesamt ähnliche Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in Substraten auf.

Es gibt aber eine Reihe Unterschiede innerhalb dieser Systeme : Werden zwei unterschiedliche ungesättigte Substrate vom Katalysator zusammengeführt, so spricht man üblicherweise von Cyclodimerisierung oder Cycloadditionen. Analog steht der Ausdruck Cyclotrimerisierung für eine Reaktion, in welcher drei ungesättigte Einheiten zusammengeführt werden.

Werden zwei ungesättigte Doppelbindungen innerhalb desselben Moleküls unter Reorganisation verknüpft, so spricht man auch von Carbocyclisierung.

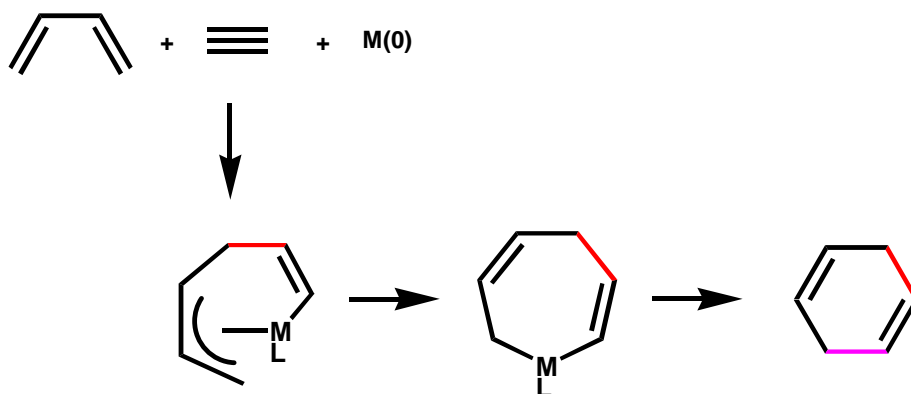
Nickel(0)komplexe weisen bei gleichen Substraten eine ähnliche Reaktivität und Aktivität auf. Viele Mechanismen Eisenkomplex-katalysierter Reaktionen sind nicht untersucht. Es wird aber angenommen, dass sich einige Mechanismen der Eisenkatalysatoren nicht wesentlich von denjenigen analoger Nickelsysteme unterscheiden.⁶⁸

So wird im Fall der durch Nickel- oder Eisenkomplexe katalysierten Cyclooligomerisationsreaktionen angenommen, dass sich in beiden Fällen zuerst zwei Diene an das Metallzentrum koordinieren. Im Anschluss bildet sich ein Bis- η^3 -Allylkomplex aus, welcher mit einem η^1 -Allyl- η^3 -allylkomplex und einem Bis- η^1 -allylkomplex im Gleichgewicht steht. Reduktive Eliminierung unterschiedlicher Bis- η^1 -allylkomplexe kann zu unterschiedlichen Produkten führen.



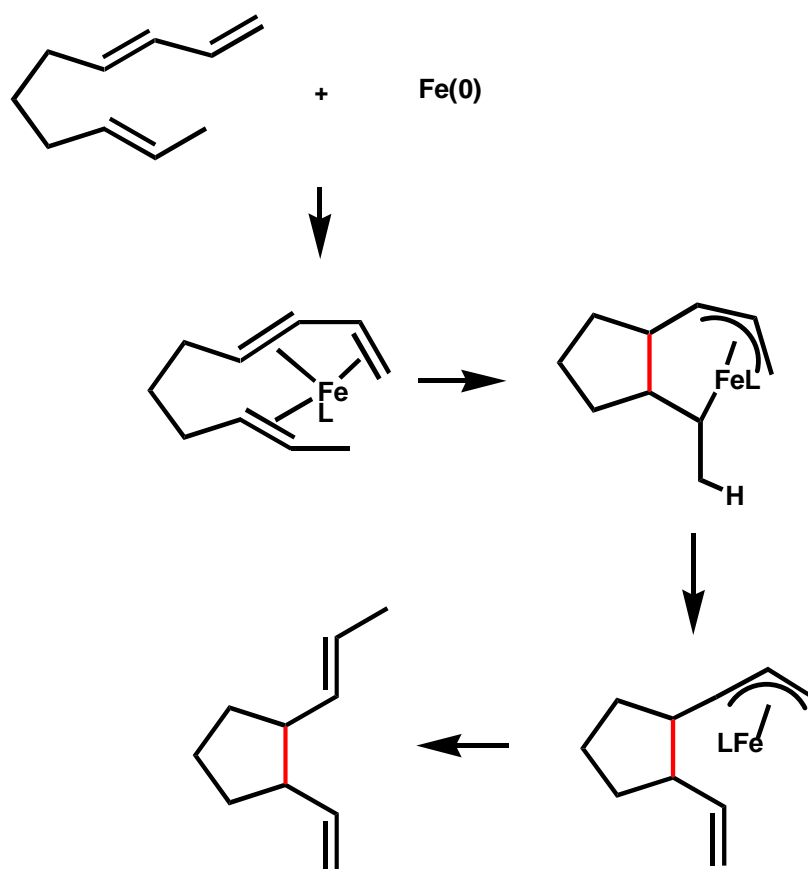
Schema 3-9 : möglicher Mechanismus der Cyclooligomerisierung $M = Ni$ oder Fe

Es wird auch angenommen, dass Alkine nach einem ähnlichen Mechanismus reagieren. Als Produkte werden 1,4-Cyclohexadiene isoliert.



Schema 3-10 : Durch $Ni(0)$ oder $Fe(0)$ katalysierte Cycloaddition von Alkinen und Dienen

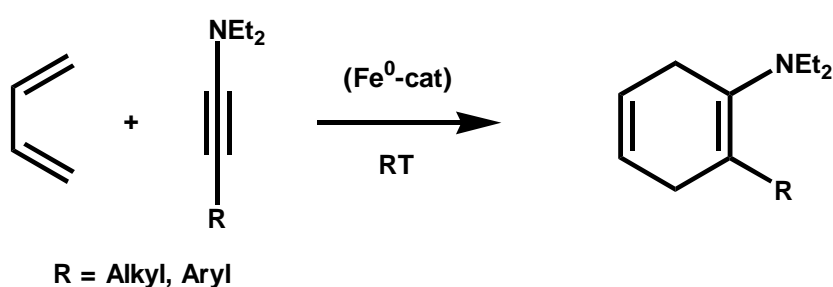
Bei der intramolekularen Variante dieser Reaktion (Carbocyclisierung) bilden sich ausgehend von Deca-1,3,8-trienen Cyclopentanderivate. Der Mechanismus dieser Reaktion ist ebenfalls nicht untersucht, es wird aber angenommen, dass ähnliche Reaktionsschritte wie in der Cyclodimerisierung oder der Cycloaddition für die Bildung der Produkte verantwortlich sind.



Schema 3-11 : Postulierter Mechanismus der durch $Fe(0)$ katalysierten Carbocyclisierung

3.2.1 Cycloaddition von Inaminen und Butadien

Durch Reaktion von Isopropylmagnesiumchlorid und Eisentrichlorid in Gegenwart von Butadien wird ein aktiver Katalysator erzeugt, welcher die Reaktion eines Inamins mit Butadien zu Cyclohexa-1,4-dienaminen ermöglicht.⁶⁹ Ursprünglich wurde der Katalysator ausgehend von Eisen(III)acetylacetonat und Triethylaluminium direkt in einer Lösung in Gegenwart von 1,3-Dienen hergestellt.⁷⁰ Die Produkte werden in guten Ausbeuten erhalten. Es ist bemerkenswert, dass bei dieser Reaktion keine Isomerisierung der gebildeten 1,4-Cyclohexadiene zu konjugierten 1,3-Dienen stattfindet.



Schema 3-12 : Cycloaddition nach Genet und Ficini

Diese besondere Reaktivität dieses Katalysators zeichnet Eisen gegenüber anderen Übergangsmetallkatalysatoren in dieser Reaktion aus : Unter identischen Reaktionsbedingungen katalysieren Kupfer⁷¹- oder Palladiumsalze lediglich eine Dimerisierung der Inamine. Bei Verwendung eines Trisphenylphosphonium-rutheniumdihydridkomplexes polymerisiert das Inamin.

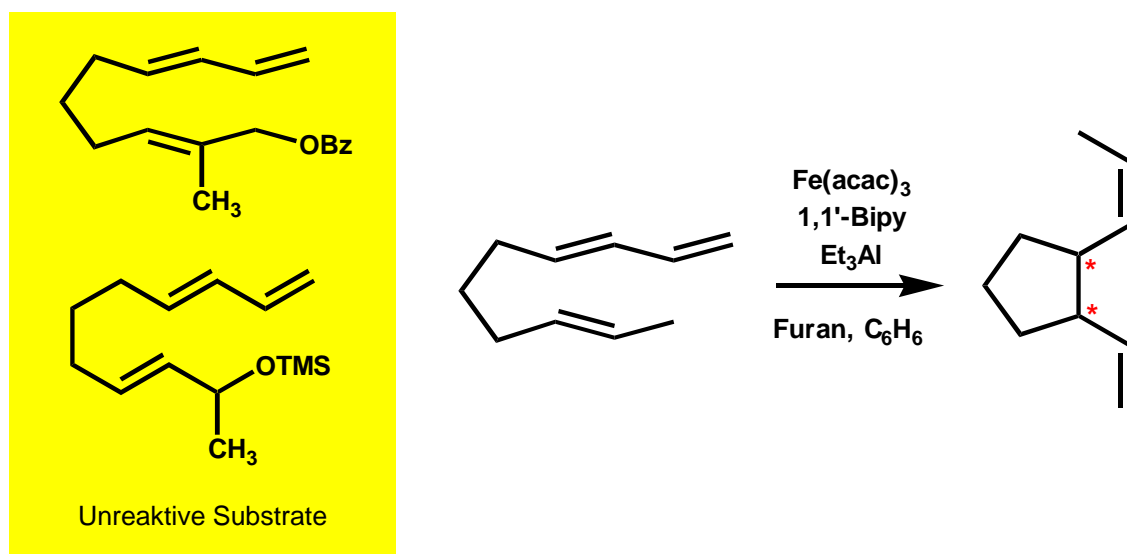
Findet die Aktivierung in Abwesenheit der Diene statt, so kann nur ein Katalysator geringer Aktivität erhalten. Es ist möglich, dass Diene einen intermediär gebildeten instabilen Komplex zu stabilisieren vermögen.

Die hohe Selektivität dieses Katalysators kommt bei einer Cycloaddition von 1,3-Pentadien mit Ethylen zum Ausdruck : *trans*-1,3-Pentadien wird 15 Mal schneller umgesetzt als das entsprechende *cis*-Isomere. Da *cis*-1,3-Pentadien unter den gegebenen Reaktionsbedingungen langsam zu *trans*-1,3-Pentadien isomerisieren kann – eine Eigenschaft, welche auch für Eisenpentacarbonyl bekannt ist – kann angenommen werden, dass die entsprechende kleine Umsetzung lediglich auf Isomerisierung des *cis*-Eduktes zum *trans*-Edukt zurückzuführen ist.

3.2.2 Carbocyclisierungen

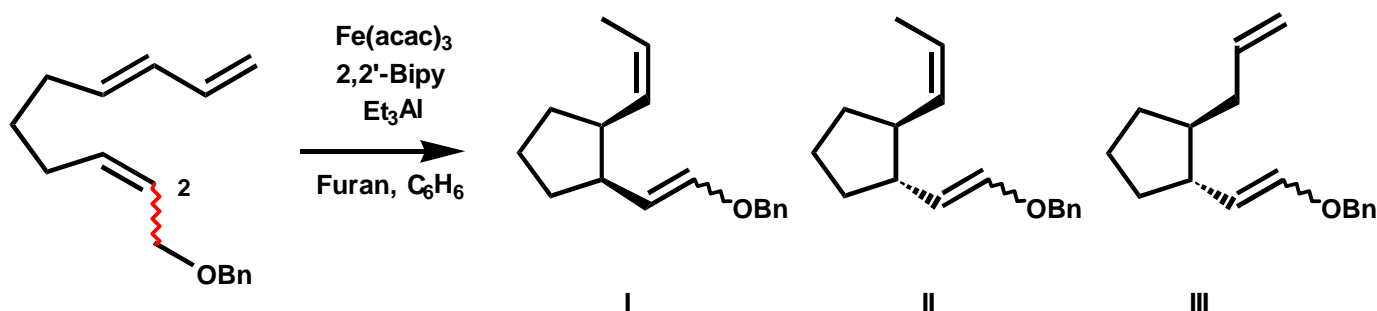
TAKACS⁷² entwickelte einen Katalysator, welcher innerhalb eines Moleküls neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpft. Die aktive Eisen(0)spezies wird ausgehend von Eisenacetylacetonat und Triethylaluminium in Gegenwart von 2,2'-Bipyridin und einer geringen Menge Furan in Benzol hergestellt. Es ist anzunehmen, dass Furan die Aufgabe eines zusätzlichen Stabilisators (eines sogenannten „Zuschauerliganden“) erfüllt, obwohl die Autoren nicht im Detail auf die Funktion dieses Additives eingehen. Geeignete Substrate sind 1,3,8-Trienester und entsprechende Ether. Da der Präkatalysator durch Trialkylaluminiumverbindungen aktiviert wird, werden in Substraten ausschliesslich funktionelle Gruppen toleriert, welche nicht durch dieses Reduktionsmittel angegriffen werden. So werden lediglich Ether, Silylether und trisubstituierte Amine als funktionelle Gruppen in Substraten toleriert. Esterfunktionen werden nur toleriert, wenn sie keine α -ständigen Protonen tragen. Umsetzungen von höhersubstituierten Substraten verlaufen deutlich langsamer. Dreifachsubstituierte Substrate werden nur dann umgesetzt, wenn die Doppelbindungen mit elektronenziehenden funktionellen Gruppen ausgestattet sind. Reaktionen mit dreifachsubstituierten Substraten mit Benzylsubstituenten sowie disubstituierte Olefine mit Silyletherfunktionen blieben erfolglos.

Bei dieser Carbocyclisierung bilden sich im Produkt zwei neue Stereozentren. Durch Verwendung chiraler Steuerliganden sollte es prinzipiell möglich sein, Enantioselektivität zu induzieren. Dies ist aber bisher nicht gelungen und der Grund dafür ist noch unklar.



Schema 3-13 : Bildung neuer Stereozentren und Substrate, welche nicht mehr reagieren

Werden die chiralen Stickstoffliganden durch chirale Diphosphanliganden (Beispielsweise : (+)-DIOP) ersetzt, so erweisen sich die gebildeten Komplexe als inaktiv. Die Verwendung stark koordinierender Lösungsmittel wie Diethylether oder Tetrahydrofuran beeinträchtigt ebenfalls die Aktivität des *in situ* erzeugten Katalysators. Die Reaktion weist aber eine einfache Diastereoselektivität auf : Je nach Geometrie der Doppelbindungen der Substrate lässt sich entweder mehrheitlich ein *cis*- (I) oder ein *trans*-disubstituiertes Cyclopentanderivat (II) erhalten. Als Nebenprodukt erhält man in beiden Fällen in geringen Mengen ein *trans*-disubstituiertes Cyclopentanderivat mit isomerisierter Doppelbindung (III).

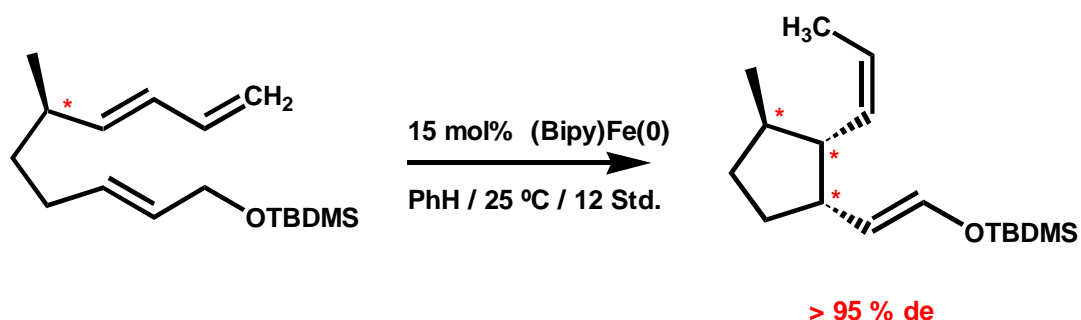


Isomer	Temperatur [°C]	Zeit [Std.]	Gesamt- ausbeute	Ausbeute		
				I	II	III
E ^a	50 °C	15	81	90	6	4
Z ^b	25 °C	12	44	2.1	88	9.2

a) 31.6 Mol% Fe(acac)₃, 35 Mol% 2,2'-Bipy, 100 Mol% Et₃Al
b) 26.3 Mol% Fe(acac)₃, 27 Mol% 2,2'-Bipy, 83.2 Mol% Et₃Al

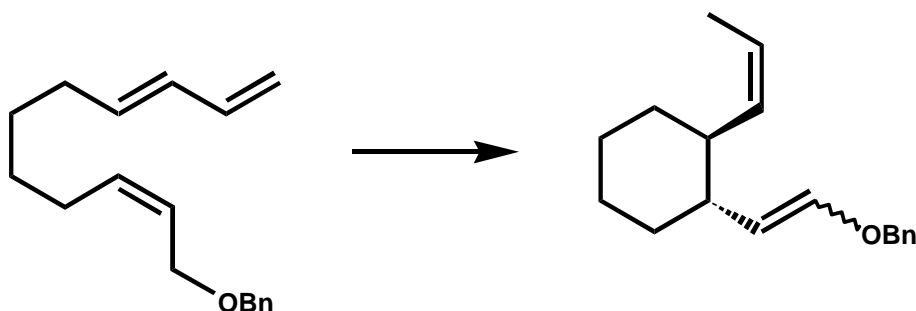
Schema 3-14 : Olefinegeometrie beeinflusst die einfache Diastereoselektivität im Produkt

Durch Verwendung eines 2,7,9-*all-trans*-Triens erhält man hauptsächlich ein 1,2-*cis*-disubstituiertes Cyclopentanderivat. Im Falle eines 2Z,7E-Triens liefert die Carbocyclisierung ausschliesslich ein 1,2-*trans*-disubstituiertes Cyclopentanderivat.^c Werden optisch aktive Triene mit einem bereits im Substrat vorhandenen Stereozentrum eingesetzt, so lassen sich durch Verwendung eines geeigneten Steuerliganden die Produkte mit hoher optischer Reinheit erhalten.⁷³ Eine solche Reaktion ist Schlüsselschritt in diastereoselektiven Synthesen^d von (-)-Mitsugashiwalacton und (+)-Isoiridomycin.



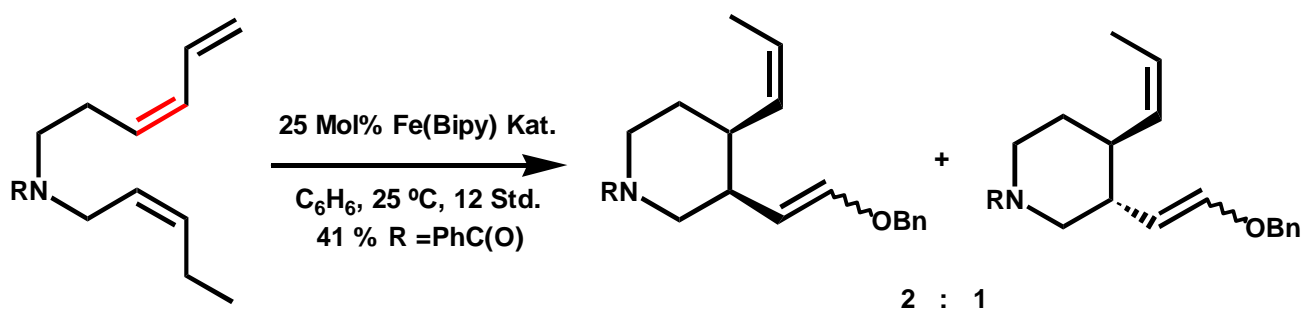
Schema 3-15 : Schlüsselschritt einer Naturstoffsynthese

Carbocyclisierung von Trienen zu Cyclohexanderivaten⁷⁴ verlaufen ebenfalls mit hoher Diastereoselektivität. Die Carbocyclisierung von 2*Z*,8*E*,10-Trien liefert hauptsächlich ein 1,2-*trans*-disubstituiertes Produkt.



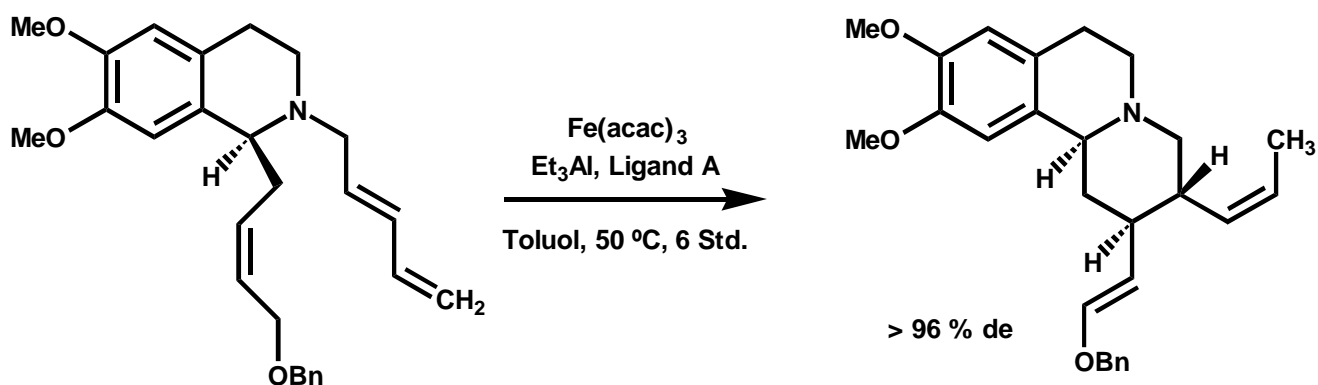
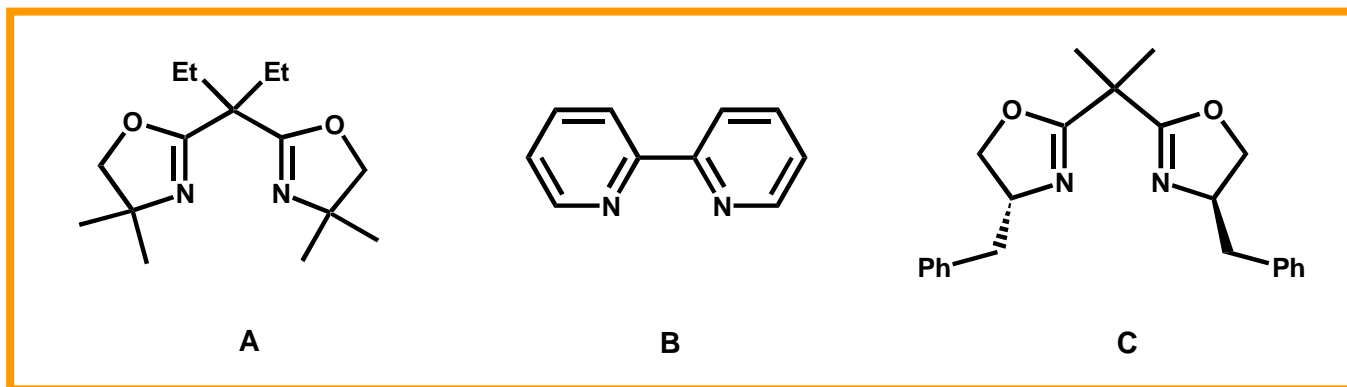
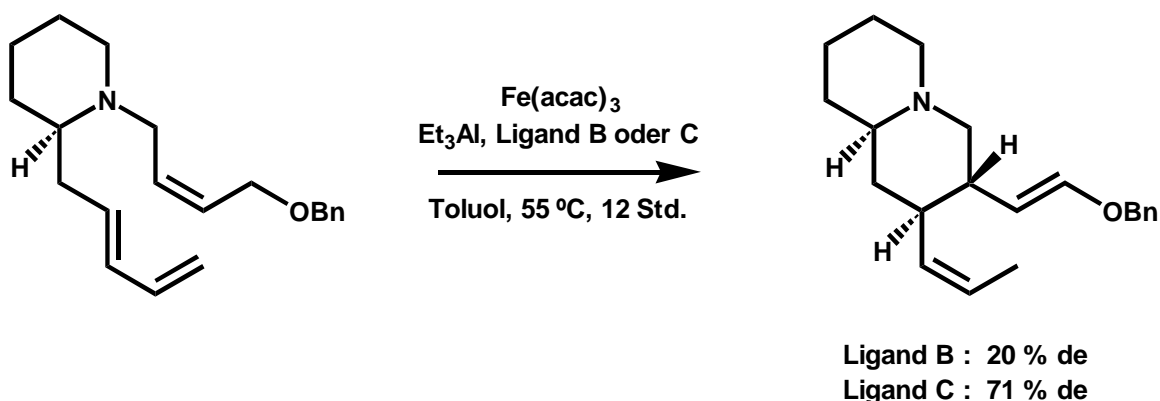
Schema 3-16 : Selektivität bei 2*Z*,8*E*,10-Trien

Die relative Stereochemie im Produkt wird nicht nur durch die Geometrie der Doppelbindung in 2-Position beeinflusst: Die Reaktion eines 5-Aza-2*Z*,8*Z*,10-triens liefert neben geringen Spuren des *trans*-disubstituierten Piperidins ein 2 : 1 Gemisch aus den beiden *cis*-disubstituierten Produkten. Die genauen Mengenverhältnisse werden im Artikel nicht erwähnt.



Schema 3-17 : Selektivität bei einem 5-Aza-2*Z*,8*Z*,10-triens

Wie bereits für die Bildung von Cyclopentanderivaten beobachtet wurde, lassen sich ebenfalls bei der Bildung von Cyclohexanderivaten durch Edukte mit vorhandenen Stereozentren recht hohe Diastereoselektivitäten erhalten. Die Wahl des Steuerliganden hat einen grossen Einfluss auf das Mass der induzierten Diastereoselektivität. So ergaben Vorversuche der Carbocyclisierung eines Piperidineduktes mit einem 2,2'-Bipyridin (B) modifizierten Eisenkatalysator ein Diastereomerenverhältnis von 3 : 2. Das Diastereomerenverhältnis dieser Reaktion konnte durch Verwendung eines optisch aktiven Bisoxazolinliganden (C) auf 6 : 1 gesteigert werden.



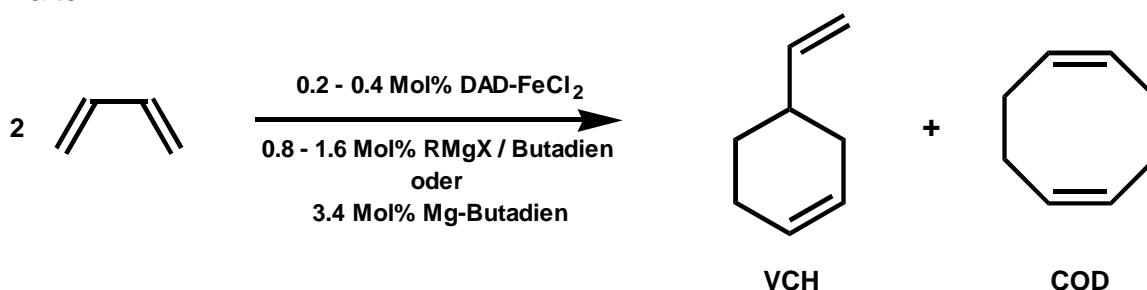
Schema 3-18 : Einfluss des Steuerliganden auf die Diastereoselektivität (oben)
 Schlüsselschritt der Synthese des (-)-Protometinol-Homologen (unten)

Bei der Synthese eines (-)-Protometinol-Homologen ergab ein mit dem achiralen Bisoxazolinligand (A) modifizierter Katalysator das beste Diastereoisomerenverhältnis.

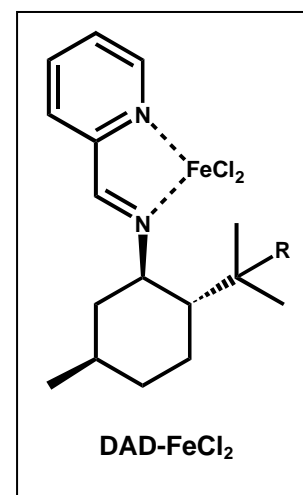
3.2.3 Cyclodimerisation

Tom DIECK entwickelte Eisenkatalysatoren in denen analog den Systemen von TAKACS Diazadiene als Steuerliganden verwendet werden.

Die aktive Spezies wird durch Reaktion des Eisendichlorid-diazadien-Adduktes mit Magnesiumbutadien, Ethylmagnesiumbromid oder Isopropylmagnesiumbromid in Butadien erzeugt. Der Einfluss der Diazadienliganden auf die Produktverteilung ist gross. In der Cyclodimerisierung von 1,3-Butadien beeinflusst der Steuerligand die Produktverteilung zwischen 4-Vinylcyclohexen (VCH) und 1,5-Cyclooctadien (COD). Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Steuerliganden wird zwar die optische Reinheit des gebildeten 4-Vinylcyclohexens erhöht, gleichzeitig nimmt aber der Produktanteil des achiralen 1,5-Cyclooctadiens zu. Bei der Cyclodimerisierung von Butadien mit einem Pyridinphenylmenthylimin als Steuerligand wird 4-Vinylcyclohexen in 33% Ausbeute und mit einer optischen Reinheit von 62 % Ee erhalten.⁹⁴



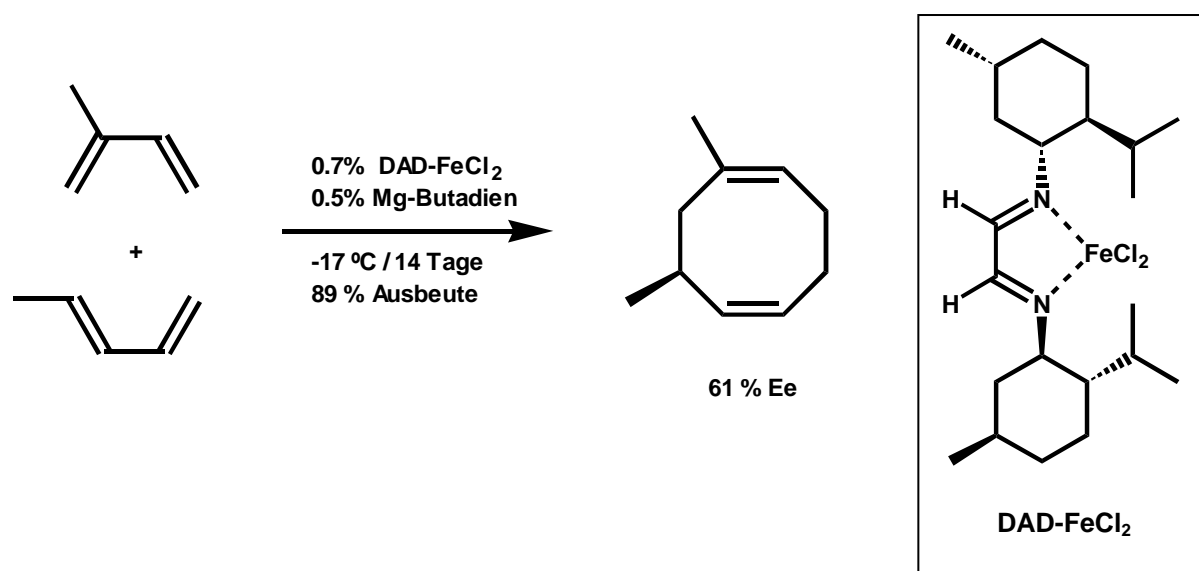
Kat	% VCH (% Ee)	% COD
A (R = H)	69 (23.8)	31
B (R = Me)	49 (56)	51
C (R = Ph)	33 (62)	67



Schema 3-19 : Tom DIECK's asymmetrische 4-Vinylcyclohexen-Synthese

Die Reaktionstemperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Enantio- und Chemoselektivität dieser Reaktion. So wird bei der Reaktion mit dem Katalysator **A** bei 5 °C Reaktionstemperatur der Anteil an 4-Vinylcyclohexen auf 80% und dessen optische Reinheit auf 47% Ee erhöht.

Sterisch anspruchsvolle Liganden sind für eine hohe Stereoselektivität notwendig. Sie bevorzugen aber gleichzeitig die Bildung des achiralen Cyclooctadiens. Tom DIECK nutzt diesen experimentellen Befund für die Synthese von optisch aktivem 2,4-Dimethyl-1,5-cyclooctadien aus. Durch Codimerisation von Isopren mit Piperylen wird ein Produkt mit bis zu 61% Ee optischer Reinheit und in guter Ausbeute erhalten.⁷⁵



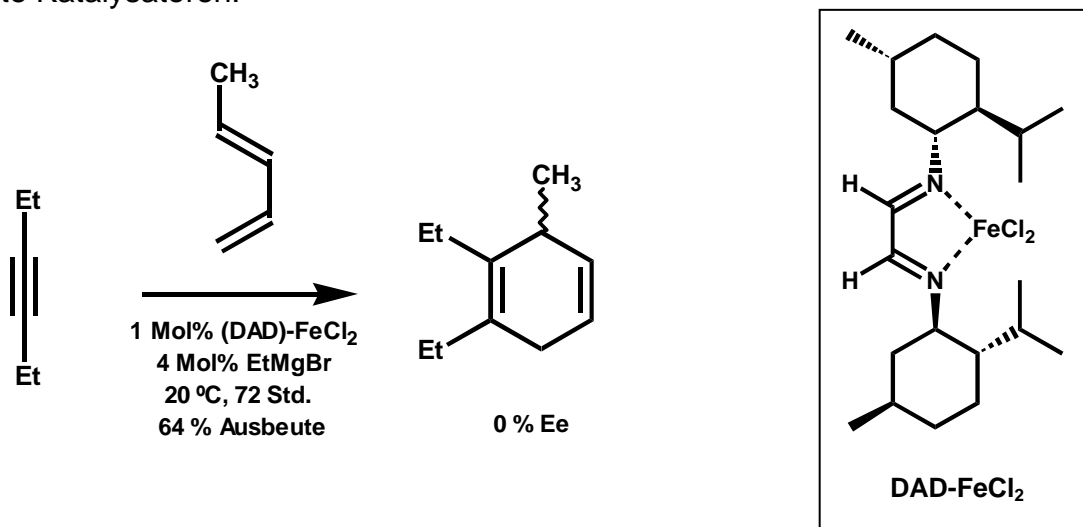
Schema 3-20 : Tom DIECK's Synthese von 2,4-Dimethyl-cycloocta-1,5-dien

Die von tom DIECK entwickelten Eisenkomplexe katalysieren ebenfalls die Umsetzung unfunktionalisierter Diene mit unfunktionalisierten Alkinen.^b

Im Gegensatz zu der asymmetrischen Cyclooctadien- und Vinylcyclohexensynthesen erfolgte aber in diesen Diels-Alder Reaktionen keine Stereoinduktion.

Als Katalysatorvorstufen wurden unterschiedliche Systeme untersucht.^b Effiziente Katalysatoren sind im besonderen Katalysatoren mit *N,N'*-Dialkyldiazadienen als Steuerliganden. Komplexe mit analogen *N,N'*-Diaryldiazadienliganden erwiesen sich als inaktiv.

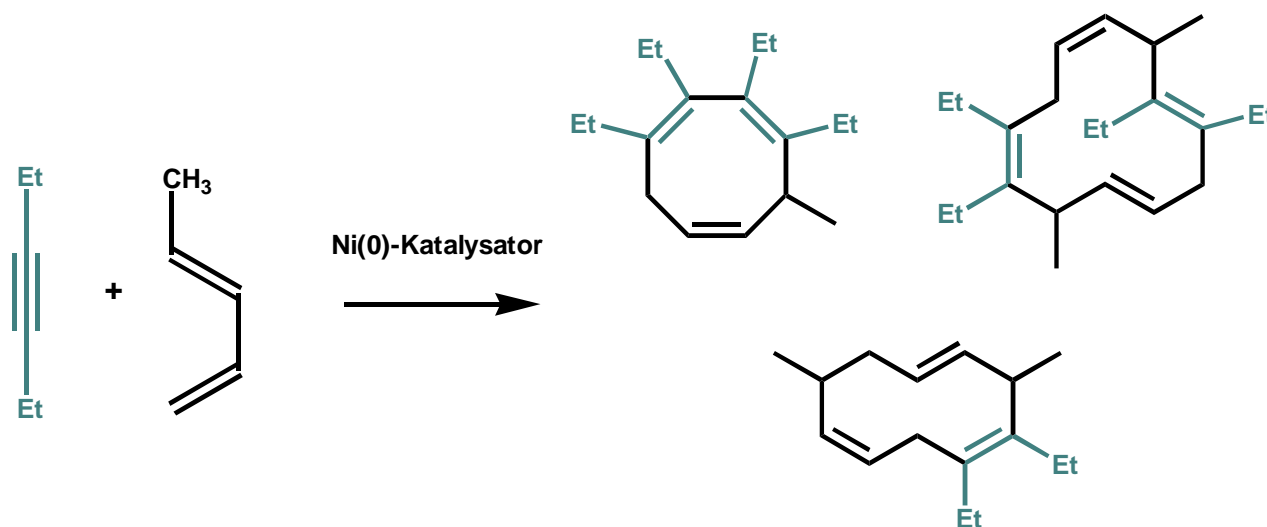
Neben den (DAD)FeCl₂ Komplexen, welche durch Et₃Al, RMgBr oder Mg-Butadien aktiviert wurden, erwiesen sich auch (DAD)₂Fe Komplexe bei höheren Reaktionstemperaturen, sowie die Mehrkomponentensysteme Fe(acac)₃/ DAD (2 äquiv.) / AlEt₃ (4 äquiv.) oder Fe(acac)₃ / DAD (2 äquiv.) / EtMgBr (6 äquiv.) als effiziente Katalysatoren.



Schema 3-21 : (DAD)FeCl₂-Katalysierte Diels-Alder Reaktion

Als Substrate können sowohl unfunktionalisierte Diene als auch acyclische Alkine eingesetzt werden. Cyclische Alkine erweisen sich bis 90 °C als Diels-Alder-inaktive Substrate, obwohl in mindestens einem Fall eine Alkintrimerisierung beobachtet wird.

Werden in solchen Reaktionen Nickel(0)katalysatoren eingesetzt, erhält man je nach Reaktionsbedingungen 2:1-, 2:2- Addukte oder auch und 1:2 Cooligomere.

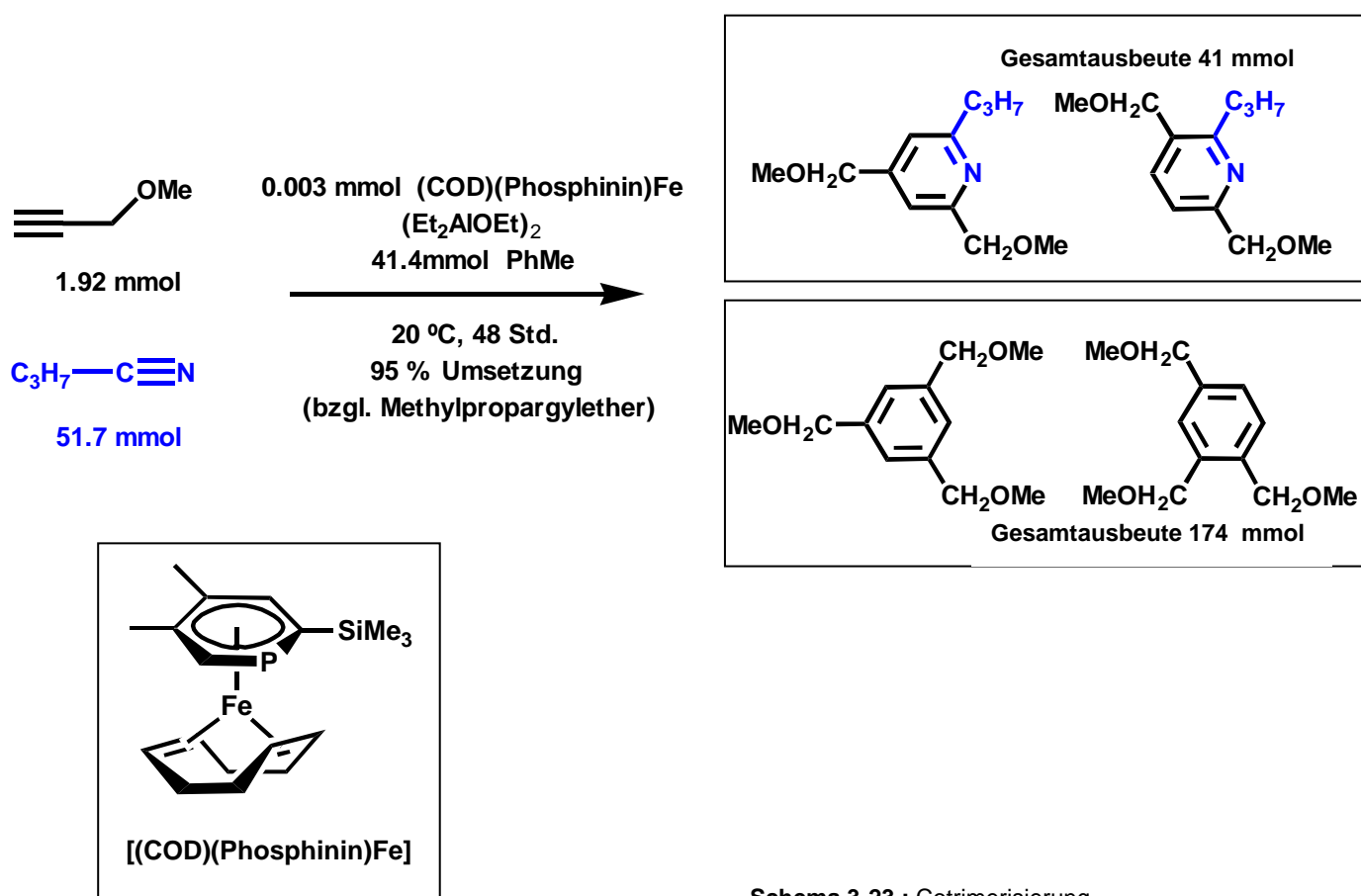


Schema 3-22 : mögliche Produkte der durch Ni(0) katalysierten Reaktion

Da ebenfalls der Bis(cyclooctatetraen)eisenkomplex diese Diels-Alder-Reaktion katalysiert,⁷⁶ darf von einer Sonderstellung des Eisen gegenüber dem Nickelkatalysator in dieser Reaktion gesprochen werden.

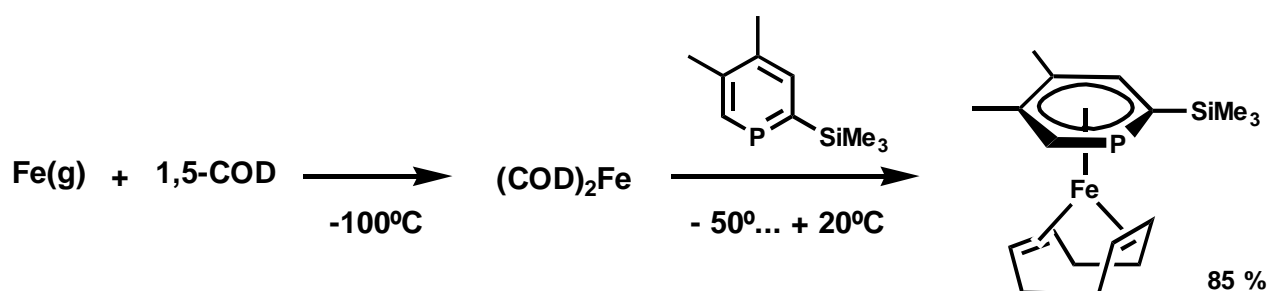
3.2.4 Cyclotrimerisierung

Ein weiterer aktiver Eisenkatalysator wurde von ZENNECK⁷⁷ entwickelt. Der [(COD)(Phosphinin)Fe]-Komplex katalysiert die Bildung von Pyridinderivaten aus unfunktionalisierten Nitrilen und Propargylethern. Als Produkte werden Cyclotrimere erhalten in welchen drei Propargyleinheiten zu Benzolderivaten oder aber zwei Propargyleinheiten und eine Nitrileinheit zu den möglichen Pyridinderivaten trimerisiert sind. Die Reaktion eines Gemisches aus Methylpropargylether und Butyronitril liefert in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Edukte die entsprechenden Pyridin- und Benzolderivate mit bis zu 95 % Umsetzung bezüglich der Alkinkomponenten. Die Autoren geben lediglich die Gesamtausbeuten an. Die Umsetzungszahl (TON) ist maximal 160 und für einen katalytischen Prozess nicht sonderlich hoch. Der Katalysator zeichnet sich aber durch seine besondere Reaktivität aus.



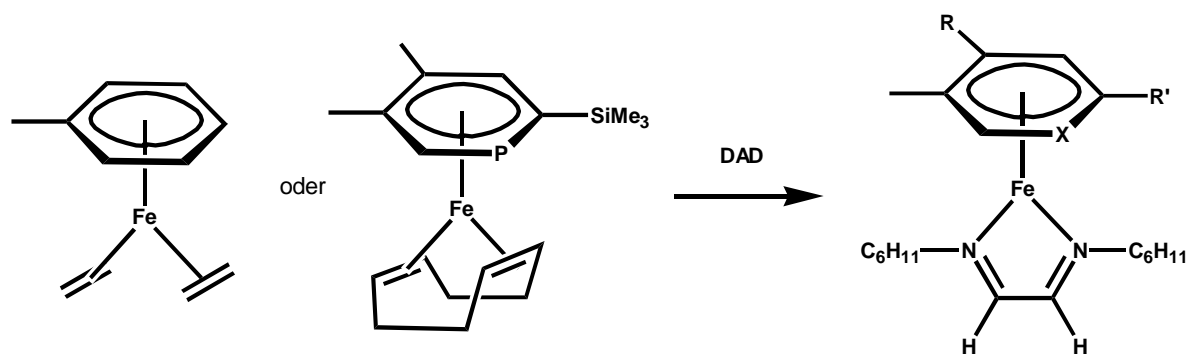
Schema 3-23 : Cotrimerisierung

Die Herstellung dieses Katalysators ist technisch anspruchsvoll: Eisen wird bei 10^{-2} Pa in eine auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 2-(Trimethylsilyl)-4,5-dimethylphosphinin und 1,5-Cyclooctadien in Methylcyclohexan destilliert. Eine alternative Möglichkeit der Herstellung dieses Katalysators ist, den *in situ* hergestellten, hochreaktiven Biscyclooctadieneisenkomplex⁷⁸ mit dem Phosphininliganden bei tiefer Temperatur umzusetzen.



Schema 3-24 : Herstellung von ZENNECK's Katalysator

Analog lässt sich auch ein weiterer Hetarenkomplex mit 2,6-Dimethylpyridin herstellen. Umsetzung des $(\text{Ethen})_2(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}$ -Komplexes⁷⁹ mit Diazadienliganden liefert unter Austausch der Ethenliganden die $(\text{DAD})(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}$ -Komplexe. Auch bei der Umsetzung des $(\text{COD})(\eta^6\text{-2-Trimethylsilyl-4,5-dimethyl-phosphinin})\text{Fe}$ -Komplexes mit Diazadienliganden wird ausschliesslich der 1,5-Cyclooctadienligand substituiert und entsprechende $(\text{DAD})(\eta^6\text{-2-Trimethylsilyl-4,5-dimethyl-phosphinin})\text{Fe}$ -Komplexe werden erhalten. Diese Komplexe sind relativ stabil und können bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ über Aluminiumoxid säulenchromatographisch gereinigt und isoliert werden. Die Struktur wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelt. Zugabe eines 1,4-Diaza-1,3-dienliganden zum $[(\text{Ethen})_2(\eta^6\text{-2,6-Dimethylpyridin})\text{Fe}]$ -Komplex bewirkt sowohl den Austausch des koordinierten 1,5-Cyclooctadiens als auch des Hetarenliganden. In diesem Fall ist bloss ein $[(\text{DAD})_2\text{Fe}]$ -Komplex isolierbar.⁸⁰

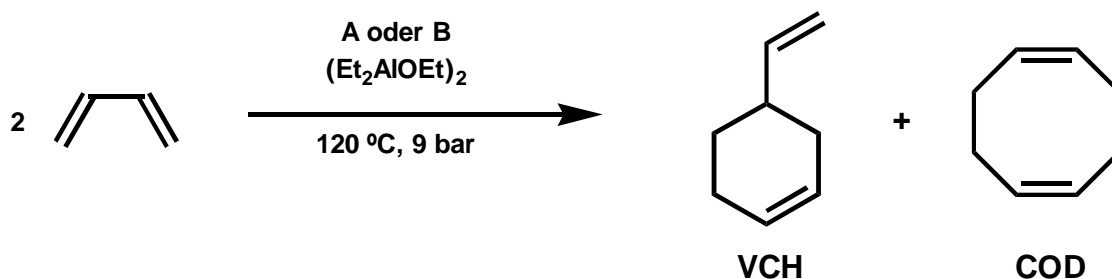


A : X = C, R = R' = H

B : X = P, R = Me, R' = TMS

Schema 3-25 : Umsetzung mit DAD-Liganden

Der $(\text{DAD})(\eta^6\text{-Toluol})\text{Fe}$ -Komplex wie auch der $(\text{DAD})(\eta^6\text{-2-Trimethylsilyl-4,5-dimethyl-phosphinin})\text{Fe}$ -Komplex katalysieren analog den Komplexen von tom DIECK die Cyclodimerisierung von 1,3-Butadien zu 4-Vinylcyclohexen und 1,5-Cyclooctadien. Die Produkterzusammensetzung lässt sich dagegen wesentlich schlechter beeinflussen. In allen Fällen wird eindeutig mehr 1,5-Cyclooctadien gebildet.



Katalysator	mmol Kat.	mmol $(\text{Et}_2\text{AlOEt})_2$	TON VCH	TON COD
A	0.062	0.4	240	972
A	0.062	0.2	166	455
B	0.062	0.4	54	94

Schema 3-26 : Codimerisierung katalysiert durch ZENNECK's Katalysator

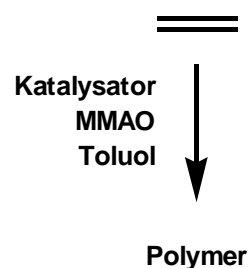
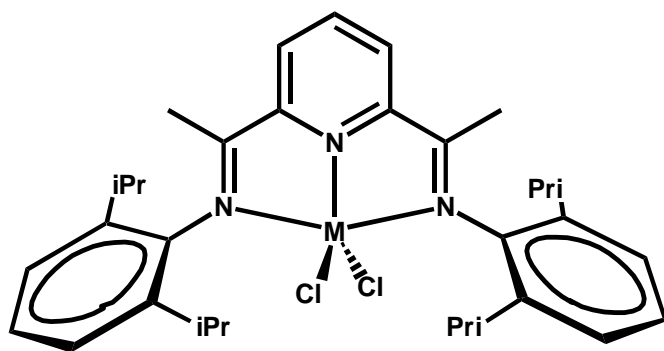
Bei den eingesetzten Komplexen handelt es sich formal um gesättigte 18-Elektronenverbindungen. Eine erfolgreiche Katalyse erfordert einen Aktivierungsschritt in Form der Zugabe eines Co-Katalysators. Als Co-Katalysator wird Ethylaluminumoxan $(\text{Et}_2\text{AlOEt})_2$ eingesetzt.

Die entsprechenden Phosphininkomplexe katalysieren die Cyclodimerisierung weniger effizient als die entsprechenden Arenkomplexe. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Wechselwirkung im Eisen-Phosphininarenkomplex wesentlich stärker ist als diejenige im ähnlichen Eisen-Arenkomplex. Die Bildung der katalytisch aktiven Spezies erfolgt folglich weniger rasch.

3.2.5 Ethylenpolymerisationskatalysatoren

BROOKHART⁸¹ entwickelte einen Eisenkatalysator für die Polymerisation von Ethylen. Als Präkatalysator wird ein Pyridinbisimineisendichlorid-Komplex eingesetzt. Der aktive Katalysator wird durch Reaktion mit modifiziertem Methylaluminoxan (MMAO)⁸² erzeugt.

Die mittlere Kettenlänge des Polymers hängt stark vom eingesetzten Steuerligand, der Konzentration des Aktivators und dem Ethylen Druck ab. Sterisch anspruchsvollere Steuerliganden führen zu höhermolekularen Polymeren.⁸³ Unter identischen Aktivierungsbedingungen katalysieren auch analoge Komplexe anderer Metalle wie Nickel⁸⁴ oder Kobalt dieselbe Reaktion. Die Wahl des Metalls beeinflusst ebenfalls die mittlere Grösse der erhaltenen Polymere, wie aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich ist.



Katalysator M (R)	Ethylen Druck [bar]	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	Molgewicht ^a	TOF ^b
Fe (iPr)	1	25	50	71'000	33.3
Co (iPr)	1	25	50	24'000	11.1
Fe (iPr)	13.8	60	10	26'600	1333.3
Co (iPr)	13.8	50	12	11'300	108.3
Fe (iPr)	41.4	90	10	17'400	2111.1
Co (iPr)	41.4	125	10	9'000	1527.8

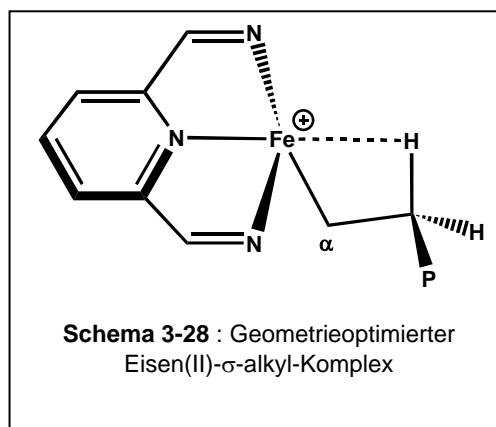
^a Peakmaximum der Polymergrössenverteilung

^b Umsetzungsfrequenz in mol Ethylen/mol Katalysator pro Sekunde

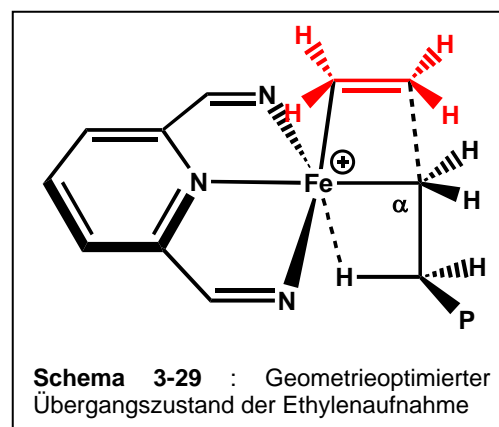
Schema 3-27 : BROOKHART's Ethylenpolymerisation

Die Umsetzungszahl des Eisenkatalysators steigt mit dem Ethylendruck. Wird die Reaktion bei erhöhtem Druck (>4 bar Ethylen) und 60 °C durchgeführt, werden sogar den Ziegler-Natta-Polymerisationskatalysatoren vergleichbare Umsetzungszahlen erreicht.

Für die detaillierten Geometrieoptimierungen von Zwischenprodukten und Übergangskomplexen mittels DFT (Dichtefunktionaltheorie) oder MM (Molekül Mechanik) geht ZIEGLER⁸⁵ von einem kationischen Eisen(II)- σ -alkyl-Komplex aus. Berechnungen ergeben, dass die agostische Wechselwirkung eines β -Wasserstoffs, *trans* zum Pyridinstickstoff, einen wesentlichen Beitrag (ca 10 kcal/Mol) zur Stabilisierung dieser Verbindung leistet (Schema 3-28).



Berechnungen des Übergangszustands der Ethylenaufnahme zum entsprechenden π -Komplex ergeben, dass für diesen Schritt eine Anordnung bevorzugt wird, in welcher Ethylen *trans* zum agostisch gebundenen Wasserstoff der Polymerkette koordiniert wird. Der C_{α} -Kohlenstoff der bereits gebildeten Polymerkette (P) nimmt dabei eine meridionale Position bezüglich dem planaren tridentaten Liganden ein (Schema 3-29). Die Autoren folgern aus ihren Rechnungen, dass die Koordination von Ethylen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus ist.



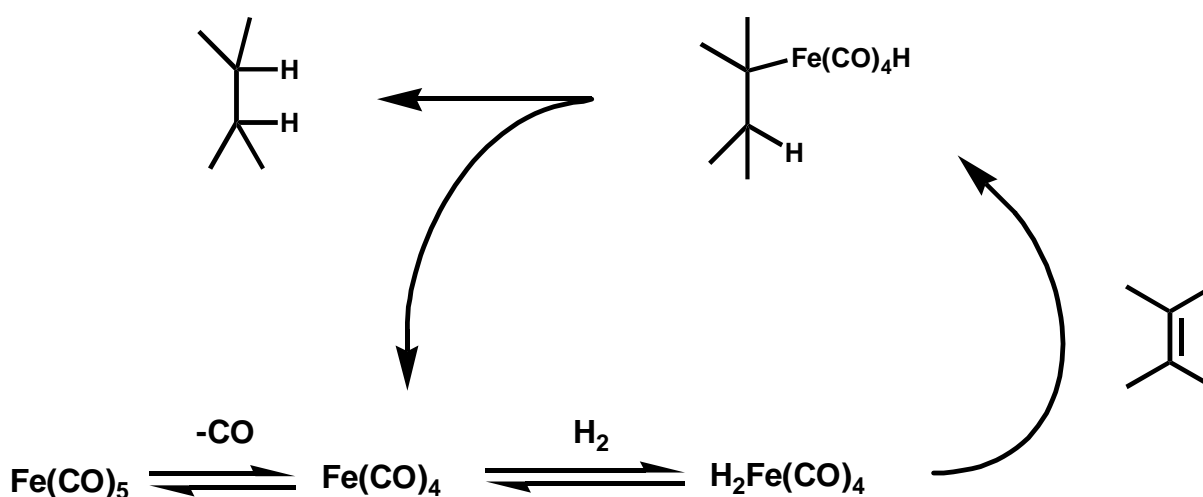
Für die Aktivierungsenergie der Insertion in die bereits gebildete Kette wurde ein Wert von 7.1 kcal/mol errechnet. Für die Exothermie der Kettenverlängerung wird ein Wert von 28 kcal/mol berechnet.

In einer *ab initio* Studie von GIBSON und GOULD⁸⁶ werden nur vier Zwischenstufen der Ethylenpolymerisation berechnet. Bei diesen handelt es sich um die erstmalige Anlagerung von Ethylen an den primären kationischen methylsubstituierten Eisen(II)komplex. GIBSON und GOULD berechnen für diese Umsetzung eine Energie von 52.6 kcal/mol. Die Berechnungen von ZIEGLER gehen von anderen Zwischenstufen aus und sind somit nicht vergleichbar.

3.3 Eisenkomplexe als Hydrierkatalysatoren

Es sind sehr wenige Eisenhydrierkatalysatoren bekannt.⁸⁷ Die bisher entwickelten Eisenhydrierkatalysatoren sollen im folgenden Kapitel behandelt werden.

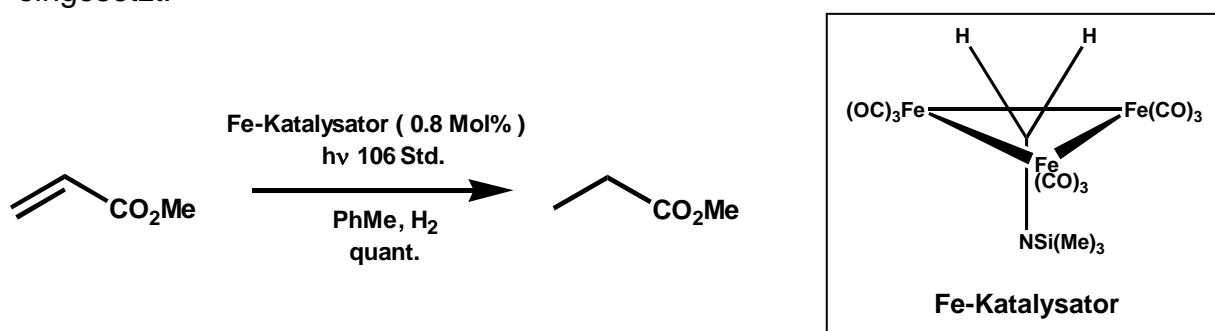
Eisenpentacarbonyl, bereits bekannt als aktiver Olefinisomerisierungskatalysator, vermag bei höheren Temperaturen (um 200 °C) und sehr hohem Wasserstoffdruck (200 – 350 bar) Doppelbindungen in ungesättigten Fettsäuremethylestern zu reduzieren⁸⁸. Es wird angenommen, dass die hohe Reaktionstemperatur erforderlich ist, weil das relativ reaktionsträge Eisenpentacarbonyl dissoziativ aktiviert werden muss. Eine Eisentetracarbonylspezies bildet dann den thermisch instabilen Dihydridkomplex $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, welcher sich irreversibel an eine Doppelbindung addieren kann. Reduktive Regeneration des koordinativ ungesättigten Eisentetracarbonylkomplexes schliesst den Katalysezyklus.



Schema 3-30 : Eisenpentacarbonyl als Hydrierkatalysator.

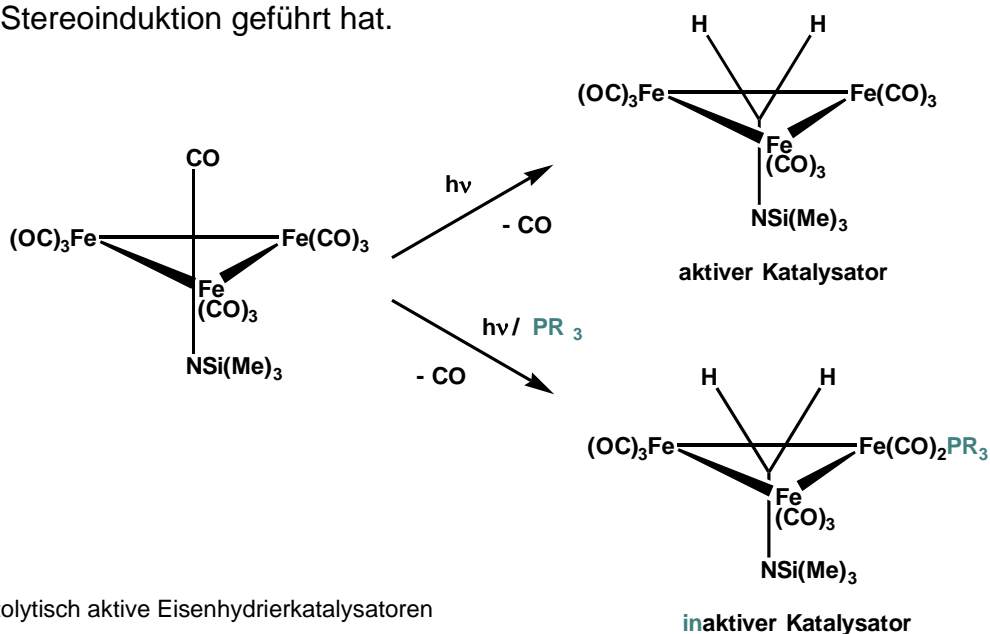
Wird Eisen(III)acetylacetonat mit Triisopropylaluminium in Gegenwart von 1-Hexen aktiviert, erhält man ebenfalls einen aktiven Katalysator, der unter Wasserstoffatmosphäre 1-Hexen hydriert.

Bestrahlung des trinuklearen Eisenkomplexes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{NSi}(\text{Me})_3$ unter Wasserstoffatmosphäre liefert unter Abspaltung eines CO-Liganden einen Dihydridkomplex, welcher sich als aktiver Katalysator bei photochemischen Hydrierungen erweist.⁸⁹ Als Substrate dieser Reaktion wurden nur Acrylsäuremethylester, Propionsäuremethylester, 2,3-Dimethylbutadien, Cyclobuten, Cyclobutendicarbonsäuredimethylester und Cyclobutendicarbonsäureanhydrid eingesetzt.



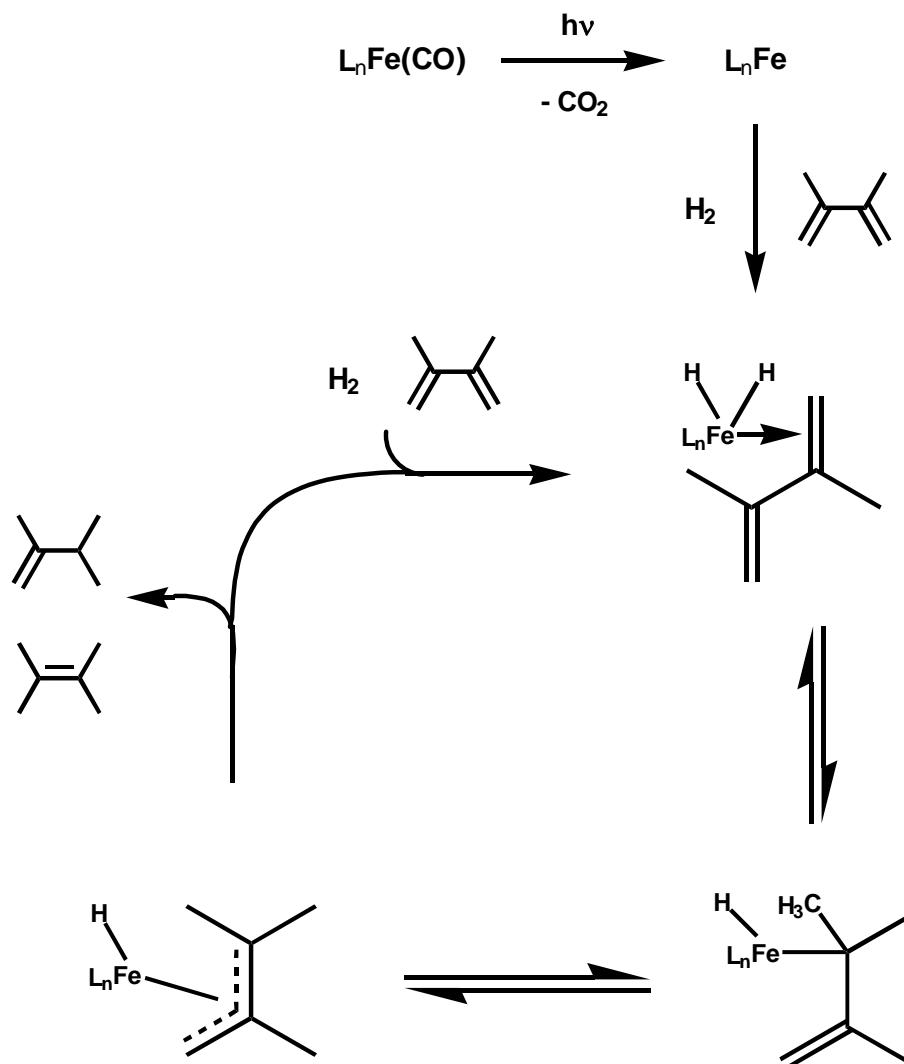
Schema 3-31 : Hydrierung von Acrylsäuremethylester mit dem Fischer-Katalysator

Die aktive Dihydridspezies verliert unter Bestrahlung ein weiteren CO-Liganden und die freie Koordinationsstelle kann durch einen chiralen Phosphanliganden besetzt werden. Diese Komplexe weisen aber nur eine geringe katalytische Aktivität auf, die bisher zu keiner Stereoinduktion geführt hat.



Schema 3-32 : photolytisch aktive Eisenhydrierkatalysatoren

Der von KOERNER VON GUSTORF vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist nachfolgend wiedergegeben.



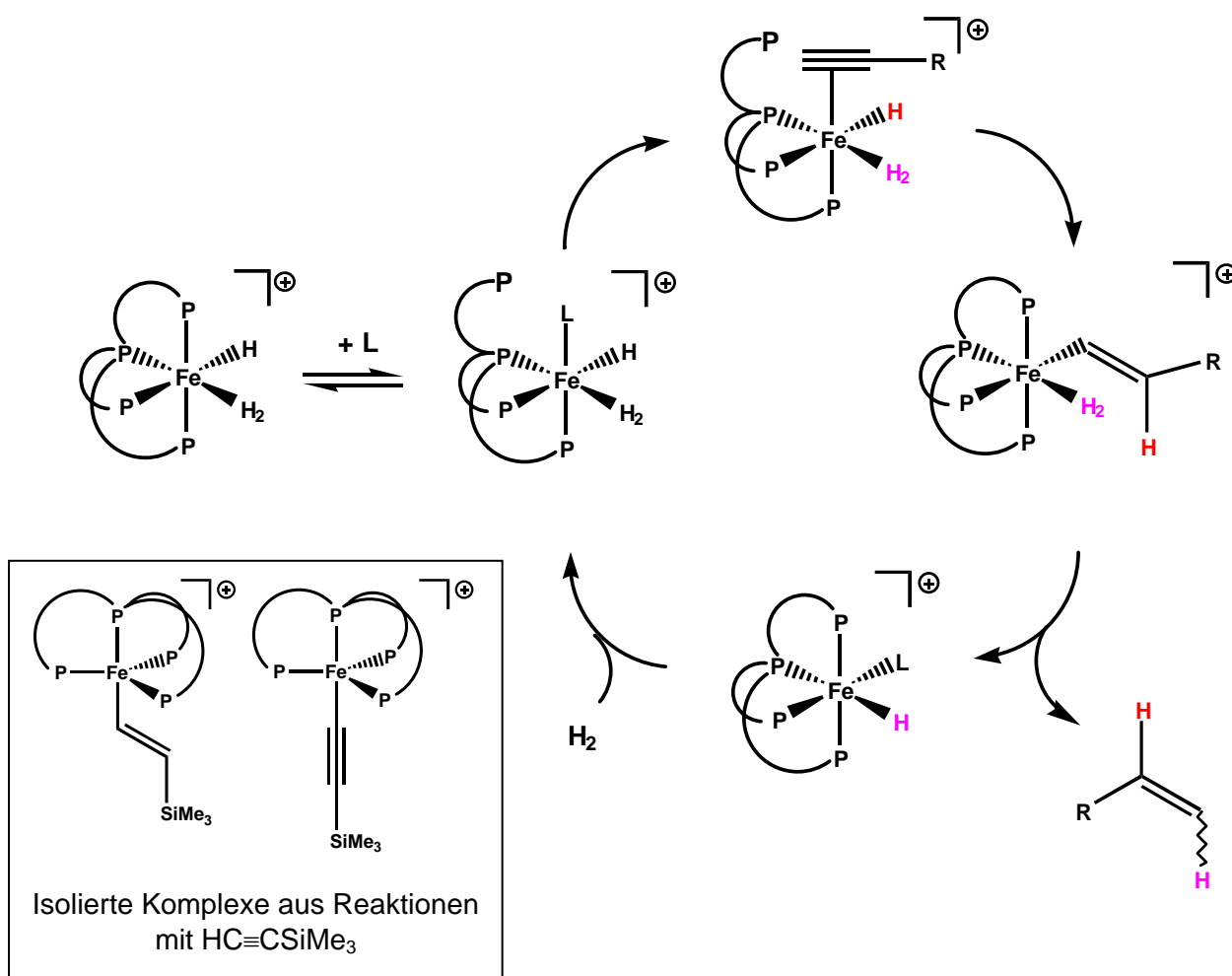
Schema 3-33 : Mechanismus nach KOERNER VON GUSTORF

Die aktive Spezies wird durch photochemische Abspaltung eines CO-Liganden erzeugt. An diesen koordinativ ungesättigten Komplex lagert sich die Doppelbindung zu einem π -Komplex an. Im Anschluss wird ein Wasserstoffatom unter Ausbildung eines Hydridmetall- σ -alkylkomplexes übertragen. Die Übertragung des zweiten Wasserstoffatoms kann sowohl auf das end- als auch das mittelständige C-Atom übertragen werden. Prinzipiell sollten die Reaktionsschritte nach der CO-Abspaltung ohne weitere Bestrahlung durchführbar sein, es liegt aber nahe, dass im Verlauf der Reaktion gebildetes CO die aktivierte Spezies abzufangen vermag und somit nach längerer Zeit im Dunkeln nur noch der inaktive Präkatalysator im Reaktionsgemisch vorliegt. Versuche, in denen durch Durchleiten von Wasserstoffgas überschüssiges

Kohlenmonoxid entfernt werden sollte, blieben aber erfolglos. Es kann daher auch angenommen werden, dass sich ein photochemisch labiles Dimer bildet, welches wiederum durch Bestrahlung in die aktive Spezies gespalten werden muss.

Die von BIANCHINI⁹⁰ und ORO⁹¹ entwickelten Eisenkomplexe $[(PP_3)FeH(N_2)]BPh_4$ und $[(PP_3)FeH(H_2)]BPh_4$ (mit $PP_3 = P(CH_2CH_2PPh_3)_3$), katalysieren unter Wasserstoffatmosphäre und in siedendem THF die Reduktion terminaler Alkine zu den entsprechenden Olefinen. Vollständige Reduktion zu gesättigten Produkten wird nicht beobachtet.

Bei den Katalysatorvorstufen handelt es sich um oktaedrische Eisen(II)komplexe. Als Intermediate im Katalysezyklus werden δ -Alkenyl- oder δ -Acetylenkomplexe postuliert. Die Isolierung von solchen Komplexen bei Experimenten in Abwesenheit von Wasserstoff belegen dies. Der von den Autoren vorgeschlagene Mechanismus ist untenstehend wiedergegeben.



Schema 3-34 : Reaktionszyklus nach BIANCHINI

Der kationische Eisen(II)-*cis*-hydrid- η^2 -diwasserstoffkomplex reagiert mit terminalen Alkinen unter Substitution eines Phosphanliganden.⁹² Möglich ist auch ein primärer Austausch mit einem koordinierenden Lösungsmittelmolekül und anschliessender Substitution mit dem Substrat.

Umsetzungen von $[(PP_3)FeH(N_2)]BPh_4$ mit terminalen Alkinen sind in kurzer Zeit vollständig und molekularer Stickstoff wird freigesetzt. Entsprechende Umsetzungen mit dem Komplex $[(PP_3)FeH(H_2)]BPh_4$ verlaufen deutlich langsamer. In dieser Umsetzung wird kein molekularer Wasserstoff freigesetzt. Dies belegt, dass es sich beim koordinierten η^2 -Diwasserstoff nicht um einen labilen Liganden handelt und somit bei der Umsetzung mit $[(PP_3)FeH(H_2)]BPh_4$ zuerst ein Phosphanrest dekomplexieren muss, damit ein Substrat koordiniert werden kann.

Durch Insertion des terminalen Alkins in die Metallhydridbindung bildet sich ein σ -Vinylkomplex.

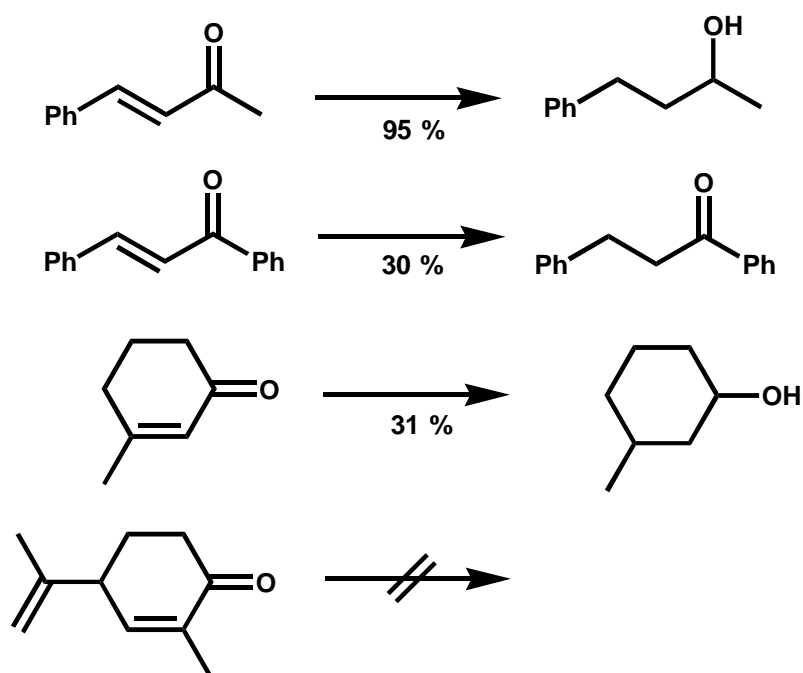
Die Autoren postulieren, dass sich das Olefin durch schnelle intramolekulare Reaktion des *cis*- η^2 -Diwasserstoffs mit dem σ -Vinyliliganden bildet. Dieser Schritt ist unklar. Ein klassischer Mechanismus *via* Aufspaltung des η^2 -gebundenen Wasserstoffs unter Oxidation des Metalls wird von den Autoren mit dem Argument ausgeschlossen, dass Eisen(II) geringe Tendenz zur Oxidation zu Eisen(IV) aufweist.

Ein mögliches Intermediat dieses Reaktionschrittes kann durch ein koordinierendes Lösungsmittel gesättigt werden um in der Folge mit Wasserstoff erneut einen *cis*-Hydrid- η^2 -diwasserstoffkomplex zu bilden und somit den Katalysezyklus zu schliessen.

Eine wesentliche Einschränkung dieser Eisen(II)hydrierkatalysatoren ist, dass ausschliesslich terminale Alkine als Substrate toleriert werden und die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Sperrigkeit der Reste R im Substrat deutlich abnimmt.

Die von BIANCHINI und ORO entwickelten Eisenhydrierkatalysatoren erweisen sich aber als erfolgreiche Wasserstoff-Transfer-Reduktionskatalysatoren. In dieser Reaktion wird eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung chemoselektiv zum entsprechenden gesättigten Keton, dem gesättigten Alkohol oder dem ungesättigten Alkohol reduziert. Als Wasserstoffdonor können iso-Propanol oder Cyclopentanol eingesetzt werden. Je nach elektronischen oder sterischen Eigenschaften des eingesetzten Substrates erhält man mehrheitlich oder sogar ausschliesslich eines der möglichen Reaktionsprodukte.

Gewisse Substrate mit höhersubstituierten Doppelbindungen werden nicht mehr reduziert. Während 3-Methylcyclohexanon innerhalb 7 Stunden noch zu 31 % umgesetzt wird, bleibt Carvon unter identischen Reaktionsbedingungen unverändert.



Reaktionsbedingungen : 1 Mol% $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{FeH}(\text{H}_2)]\text{BPh}_4$
20 Mol% $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$, Dioxan, 80 °C, 7 Std.

Schema 3-35 : H-Transfer nach BINACHINI

4 Problemstellung

Aus der Tatsache, dass die erfolgreichsten homogenen Hydrierkatalysatoren Metalle aus der Gruppe VIII der Übergangsmetalle enthalten, kann die Existenz eines allgemeinen anwendbaren Eisenhydrierkatalysators prognostiziert werden.

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Schema 4-1 : Elemente der Gruppe VIII. : Rot : Allgemeine Hydrierkatalysatoren
Grau : Hydrierkatalysatoren spezieller Reaktionen

Die Eigenschaften gewisser bereits bekannter Eisenhydrierkatalysatoren beweist, dass Eisen grundsätzlich molekularen Wasserstoff aktivieren kann. Damit ist belegt, dass diese Eigenschaft nicht ausschliesslich den „edlen“ Metallen der zweiten und dritten Reihe vorbehalten ist.

Diese Arbeit setzt sich deshalb zum Ziel, einen allgemeinen Eisenhydrierkatalysator zu entwickeln.

Mit „allgemein“ ist gemeint, dass der zu entwickelnde Katalysator eine chemisch und strukturell breite Palette von Substraten umsetzt, Chemo- und Stereoselektivität aufweist und hohe Umsetzungszahlen erreicht.

Neben diesen chemischen Kriterien, kann ein neues System auch nach Gesichtspunkten wie Einfachheit der Manipulationen, Kosten und Umweltverträglichkeit beurteilt werden.

Eine Überlegenheit von Eisenverbindungen gegenüber anderen Übergangsmetallen manifestiert sich in der guten Umweltverträglichkeit.

In dieser Arbeit soll ein System entwickelt werden, welches ausserdem durch ausschliessliche Verwendung von Stickstoffliganden die ökologischen Vorteile des Eisens erhöht. Stickstoffverbindungen sind im Vergleich zu Phosphorverbindungen in der Regel einfacher in ihrer Herstellung und weisen zudem eine erheblich bessere ökologische Verträglichkeit auf.

Daraus ergibt sich die zusätzliche Frage, ob sich das Konzept der Kombination von Stickstoffliganden mit Eisen als erfolgreich erweist.

BIANCHINI's Arbeiten zeigen, dass die Kombination eines tetradentaten Phosphanliganden mit Eisen(II) einen aktiven Hydrierkatalysator ergibt, allerdings beschränkt auf die Hydrierung von terminaler Alkinen zu Alkenen (Kapitel 3.3).

Möglicherweise kann durch Verwendung von weniger basischen Stickstoffliganden erreicht werden, dass sich auch Olefine umsetzen lassen.

Diese Hypothese ergibt sich aus der Tatsache, dass TAKACS bei Verwendung von Phosphanliganden keinen aktiven Carbocyclisierungskatalysator erhält; allein die Verwendung von Stickstoffliganden erwies sich zu diesem Zweck als (bisher) erfolgreich (Kapitel 3.2.2)

Eisenkomplexe mit Diazadienliganden haben sich in einigen katalysierten Reaktionen als erfolgreich erwiesen; es wurde aber bisher noch nicht untersucht, ob sich diese Verbindungen auch als Hydrierkatalysatoren eignen.

Ein weiteres Indiz, dass Variation im Liganden einen grossen - wenn nicht den grössten - Einfluss auf die Reaktivität eines Komplexes hat, ist aus den Arbeiten von KOERNER VON GUSTORF ersichtlich : Geringfügige Änderungen des Liganden entscheiden darüber, ob ein Komplex katalytische Aktivität aufweist oder nicht (Kapitel 3.3)

Die zentrale Frage, welche Liganden welche Reaktivität ermöglichen, beinhaltet auch die Frage, welche Substrate umgesetzt werden und welche funktionellen Gruppen toleriert oder umgewandelt werden.

Aus diesem Grund sollen in einem ersten Teil dieser Arbeit einige typische Diazadienliganden hergestellt und mit Eisen komplexiert werden, um in nachfolgenden Hydrierexperimenten nach katalytischer Aktivität zu suchen.

Die Verwendung von monosubstituierten Olefinen soll dabei gewährleisten, dass auch Hydrierkatalysatoren geringer Aktivität entdeckt werden.

Funktionstüchtige Katalysatoren können anschliessend an höhersubstituierten Olefinen getestet werden, um tolerierbare Substratmuster ausfindig zu machen. Der Einsatz von Substraten mit funktionellen Gruppen wird darüber informieren, welche Gruppen toleriert oder gar umgesetzt werden.

Die wichtige Frage, ob Chiralität induziert werden kann, soll durch Verwendung chiraler Liganden und prochiraler Substrate geklärt werden.

II Resultate und Diskussion

5 Eisenkatalysatoren

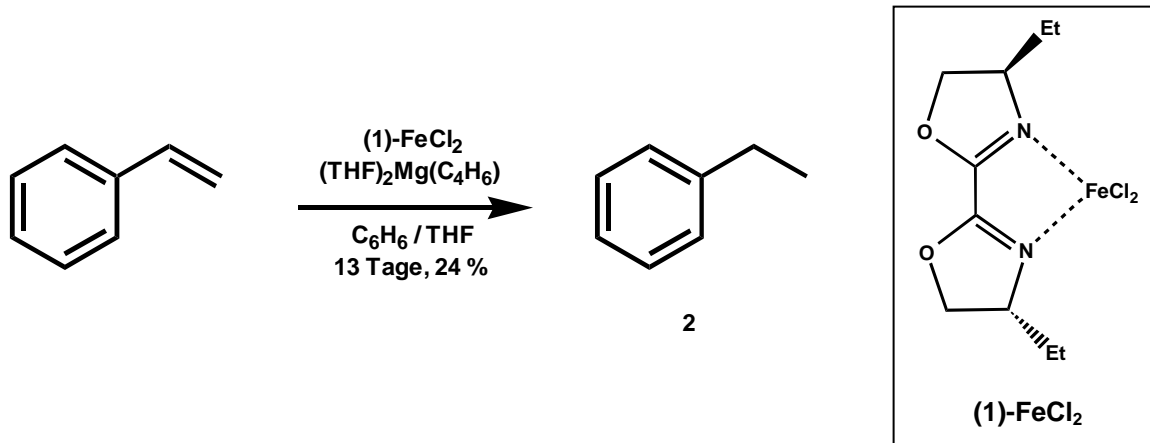
5.1 Einleitung

Die Suche nach einem aktiven Hydrierkatalysator dauerte nicht lange, die richtige Wahl aller relevanten Komponenten glückte bereits bei einem ersten Versuch.

Bei der Komplexierung von (-)-(S)-4,4'-Diethyl-2,2'-bisoxazolin (**1**) mit Eisen(II)chlorid in Benzol bildet sich ein rot-oranger Komplex. Diese Präkatalysatorlösung wurde *in situ* mit einer Suspension eines Magnesiumtetrahydrofuran-butadienkomplexes⁹³ aktiviert. Zu dieser Katalysatorlösung wurde Styrol gegeben und während 9 Tagen unter 3 bar Wasserstoffatmosphäre gehalten.

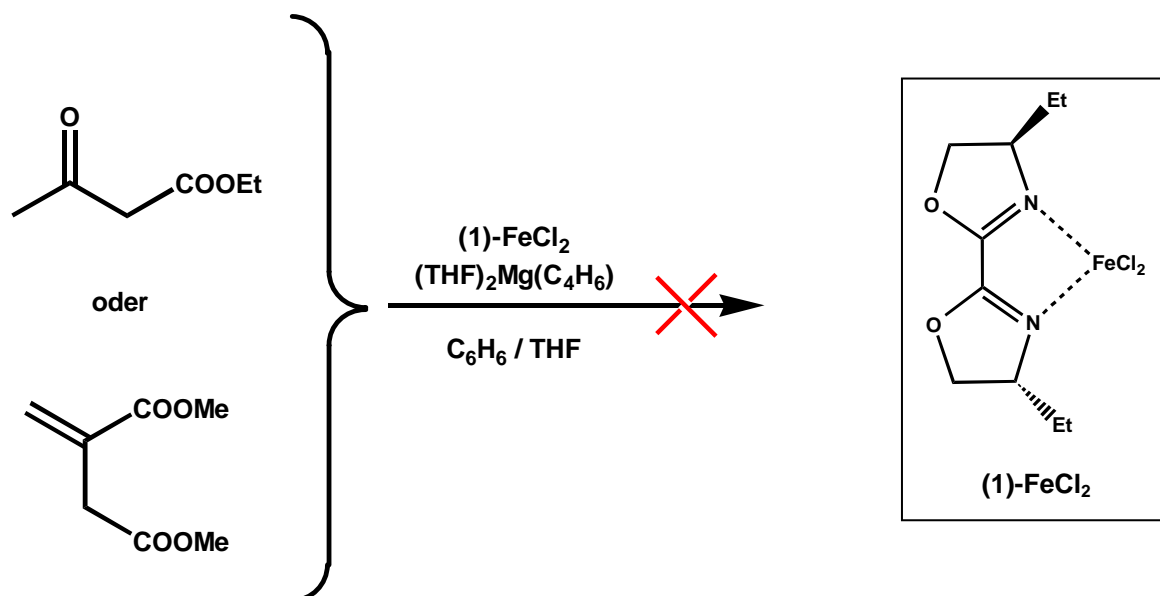
Im Produktgemisch konnte nach dieser Zeit Ethylbenzol (**2**) nachgewiesen werden. Eine Umsetzung von 24 % bei einer eingesetzten Katalysatormenge von 10 Mol% beweist, dass eine katalytisch aktive Spezies gebildet wird.

Durch Verbesserung der Arbeitstechnik konnten die Ausbeute an Ethylbenzol (**2**) später noch gesteigert werden.



Schema 5-1 : Styrolhydrierung mit Bisoxazolin-Präkatalysator

Nach diesem ersten vielversprechenden Experiment wurden zahlreiche weitere Versuche mit diesem Katalysator unternommen. So wurde beispielsweise untersucht, ob sich Carbonylgruppen reduzieren lassen: Bei der Umsetzung von Acetessigsäuremethylester konnte aber lediglich das Edukt zurückgewonnen werden. Es wurde ebenfalls untersucht, ob sich bekannte prochirale Testsubstrate wie Itaconsäuredimethylester umsetzen lassen. Leider blieb diesen Experimenten der erhoffte Erfolg versagt.



Schema 5-2 : Erfolgreiche Versuche mit funktionalisierten Testsubstraten

Die neue Methode beschränkt sich somit vorerst noch auf die Umsetzung unfunktionalisierter Substrate. Umsetzungsversuche von Itaconsäuredimethylester, Zimtalkohol und Geraniol blieben erfolglos.

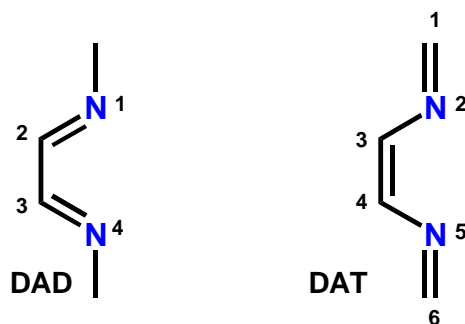
Eine mögliche Ursache ist, dass der aktive Magnesiumtetrahydrofuran-butadienkomplex schneller mit den im Substrat enthaltenen funktionellen Gruppen reagiert und somit die Aktivierung des Präkatalysators nicht mehr stattfindet.

Für einen erweiterten Anwendungsbereich muss das neu gefundene System deshalb zuerst systematisch untersucht und der Einfluss einzelner Reaktionsparameter abgeklärt werden.

Die Resultate dieser Arbeiten sind im folgenden nach den unterschiedlichen Aspekten des neuen Systems eingeteilt.

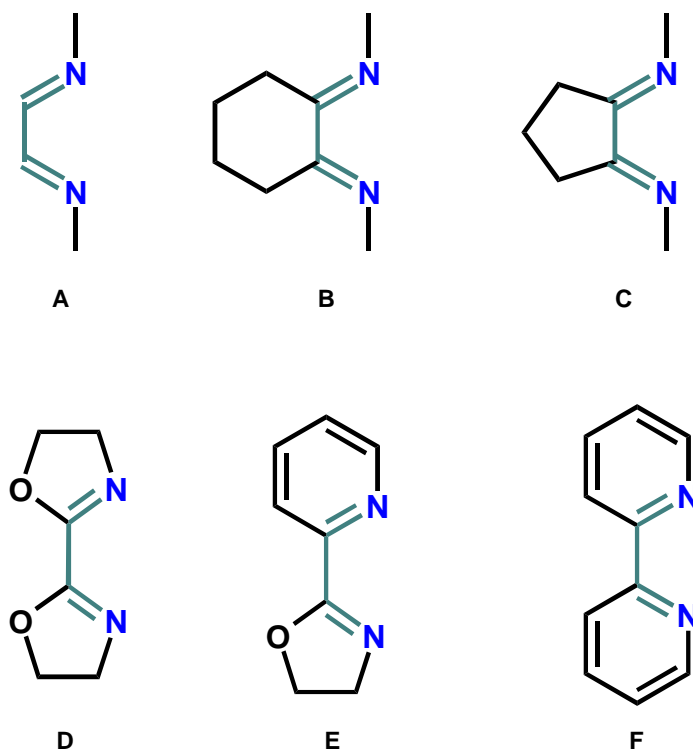
5.2 Liganden und Präkatalysatoren

Insgesamt wurden 17 Liganden getestet. Die verwendeten Liganden bestehen im wesentlichen aus einem 1,4-Diaza-1,3-dien- (**DAD**) oder einem 2,5-Diaza-1,3,5-trienstrukturelement (**DAT**).



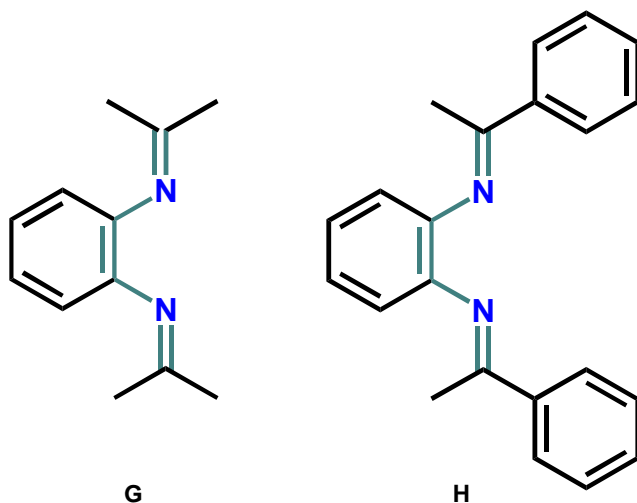
Schema 5-3 : Basisstrukturelemente

Ligandstrukturen, welche ein 1,4-Diaza-1,3-dienstrukturelement aufweisen, sind entweder reine 1,4-Diaza-1,3-diene (**A-C**), Bisoxazoline (**D**), Pyridinoxazoline (**E**) oder Bipyridine (**F**).



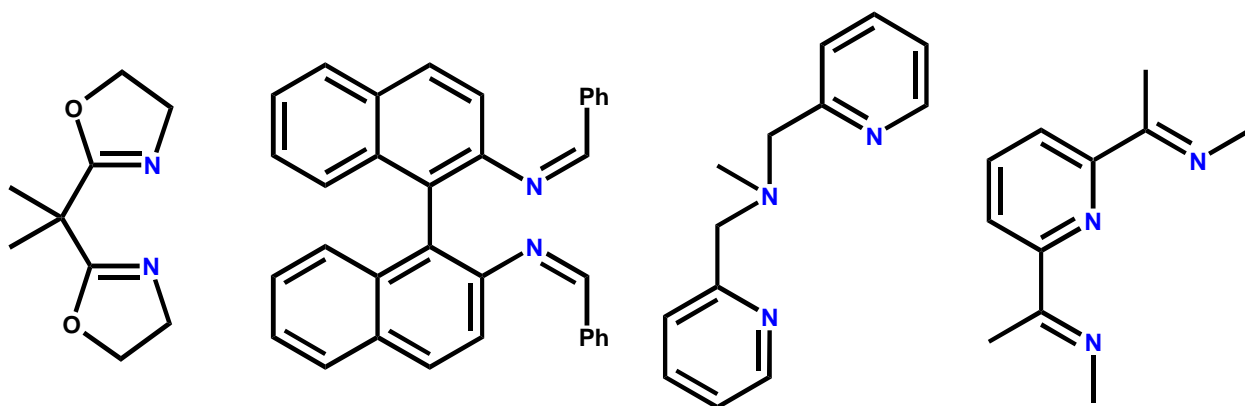
Schema 5-4 : Unterschiedliche 1,4-Diaza-1,3-diene (**DAD**)

Ligandstrukturen, welche ein 2,5-Diaza-1,3,5-trien (**DAT**) als Strukturmerkmal aufweisen, sind Vertreter der Klasse der Phenylen-1,2-dialkylimine (**G**) oder der konjugierten Phenylen-1,2-diarylimine (**H**).



Schema 5-5 : Unterschiedliche 2,5-Diaza-1,3,5-triene (**DAT**)

Bei den bisher erwähnten Teilstrukturen handelt es sich ausnahmslos um konjugierte Systeme. In dieser Arbeit wurden auch die nachfolgend dargestellten, Ligandsysteme getestet, welche sich nicht eindeutig in die obenstehende Klassifizierung der Ligandtypen einordnen lassen.

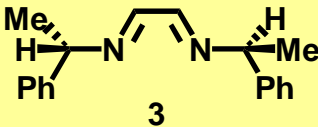
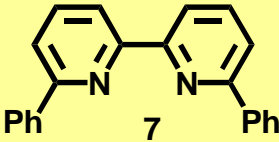
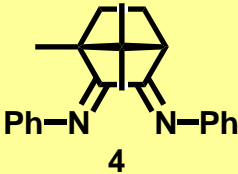
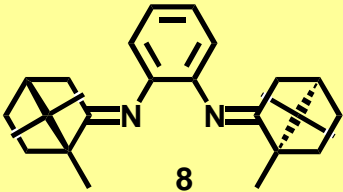
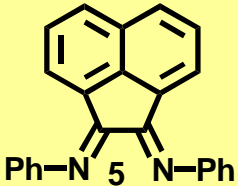
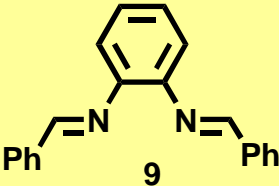
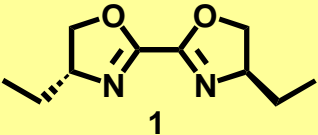
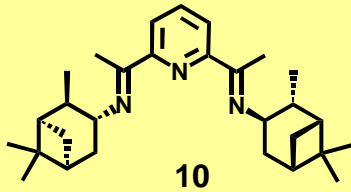
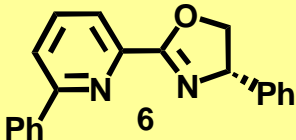
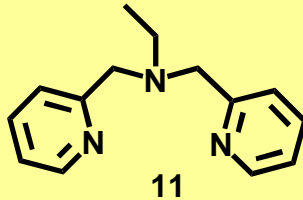


Schema 5-6 : Weitere Strukturen untersuchter Liganden

Konkrete Vertreter dieser Liganden wurden mit Eisen(II)chlorid vorkomplexiert, diese „Präkatalysatorlösungen“ zu einer Aktivatorlösung transferiert und im Anschluss

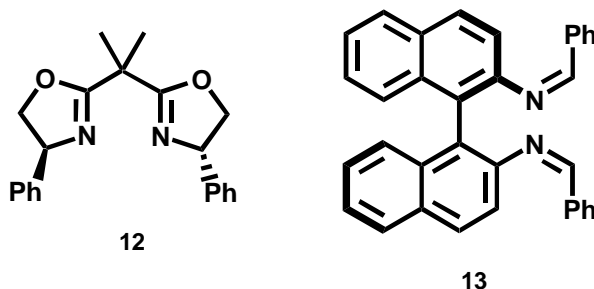
unter Wasserstoffdruck gesetzt (3 bar). Die Aktivatorlösung besteht aus einer Lösung oder einer Suspension eines geeigneten Reduktionsmittels, einem Substrat und gegebenenfalls einem Zuschauerliganden.

In der nachfolgenden Tabelle sind Vertreter aller getesteten Liganden zusammengestellt, welche aktive Hydrierkatalysatoren ergeben.

Ligandtyp	Vertreter	Ligandtyp	Vertreter
DAD, Typ A	 3	DAD, Typ F	 7
DAD, Typ B	 4	DAT, Typ G	 8
DAD, Typ C	 5	DAT, Typ H	 9
DAD, Typ D	 1	Pyridinbisimin	 10
DAD, Typ E	 6	Bispyridylamin	 11

Schema 5-7 : Liganden welche aktive Katalysatoren ergeben

Die zwei nachfolgend dargestellten Liganden erwiesen sich als inaktiv.



Schema 5-8 : Liganden, welche keine aktiven Katalysatoren ergaben

Obwohl relativ viele und mitunter sehr unterschiedliche Liganden aktive Katalysatoren ergeben, konnte in keinem Fall ein Substrat mit einer funktionellen Gruppe umgesetzt werden.

In der ersten exploratorischen Phase sollen die Grenzen möglicher Anwendungen experimentell untersucht werden.

Da funktionalisierte Substrate bisher nicht umgesetzt werden können, liegt es nahe, zunächst weitere Aktivierungsreagentien zu suchen. Die Absicht ist dabei, eine Methode zu finden, welche es erlaubt, unbeeinflusst von der Anwesenheit reaktiver, funktioneller Gruppen den aktiven Katalysator zu erzeugen. Um ein erweitertes Bild von den Anwendungsmöglichkeiten zu erhalten, soll ebenfalls untersucht werden, welche Substrate erfolgreich umgesetzt werden können. Die Verwendung chiraler Liganden soll es ermöglichen, die zentrale Frage zu klären, ob Stereoselektivität induziert werden kann. Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Arbeit häufig direkt chirale, optisch aktive Liganden eingesetzt.

Wichtige Erkenntnisse kann man sich auch aus Mechanismusaufklärungen versprechen. Einen Mechanismus aufzuklären beinhaltet Strukturaufklärungen beteiligter Zwischenstufen. Ein damit verbundener Aufwand kann sich aus zwei Gründen rechtfertigen: Zum einen, falls experimentell keine weiteren Fortschritte erzielt werden und man sich diese von der Kenntnis des Mechanismus erhofft. Zum anderen dadurch, wenn gefundene experimentelle Resultate eine mechanistische Begründung fordern.

Da es sich um ein neues System handelt, erscheint es vernünftig, zuerst das Anwendungspotential zu erkunden und erst anschliessend weitergehende Studien bezüglich des Mechanismus oder der Aufklärung beteiligter Zwischenstufen zu betreiben.

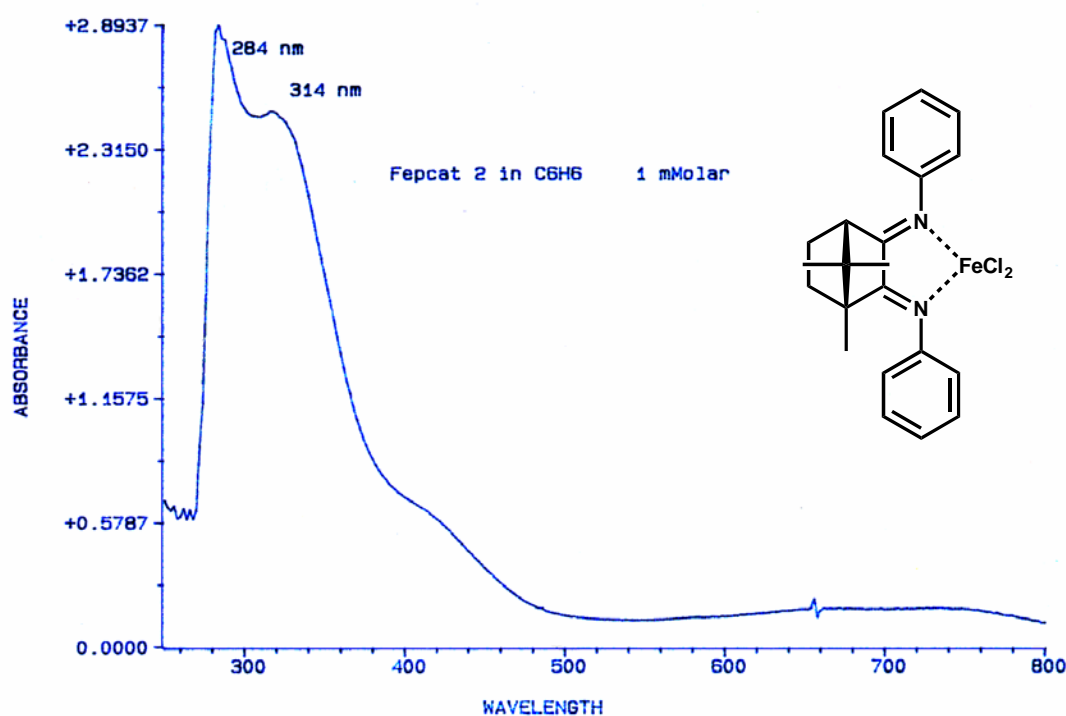
Würde anders verfahren, bestünde die Gefahr, dass man zwar viel Zeit in die Aufklärung einzelner Verbindungen komplexer Reaktionsgemische investiert hat, dass aber möglicherweise die Reaktion nicht die experimentellen Erwartungen erfüllt.

Dies bedeutet dennoch nicht, dass keine Versuche zur Charakterisierung von Zwischenstufen unternommen wurden. Die Ergebnisse solcher Charakterisierungen können mit Literaturdaten¹⁰⁴ der Arbeiten von tom DIECK in einem Fall verglichen werden.

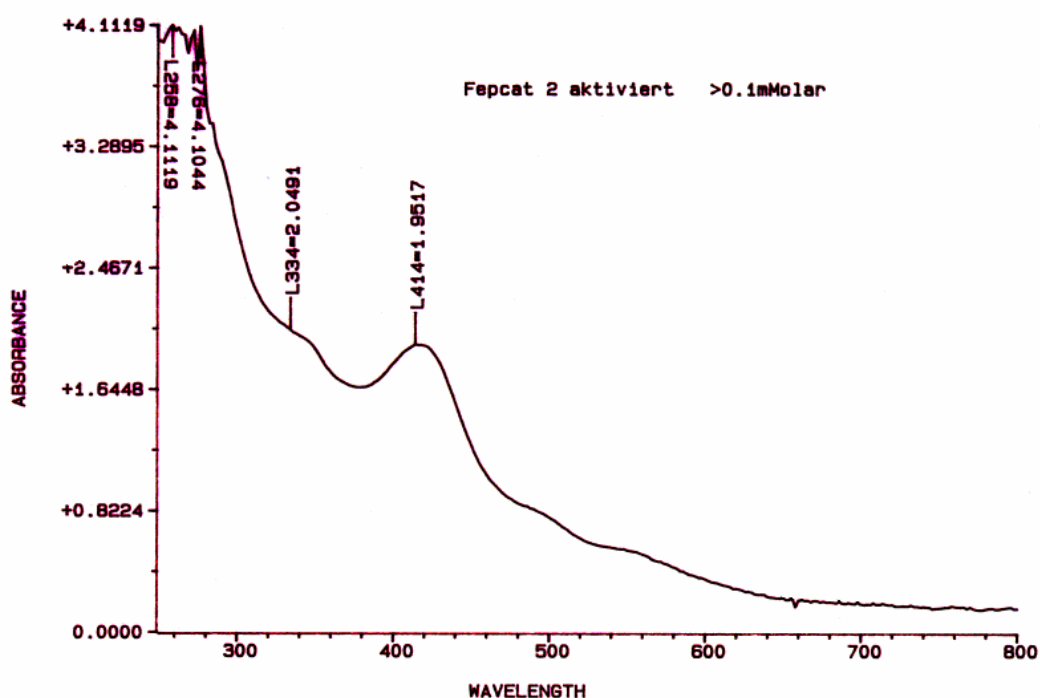
5.3 Charaktisierungversuche von Katalysatoren

Der Aktivierungsvorgang durch Zugabe der Präkatalysatorlösung zu einer Suspension des Aktivators wird typischerweise von einer Farbänderung begleitet. In einigen Fällen wird kein sichtbarer Farbwechsel beobachtet (Bsp. **DAT**, Typ **G**, Ligand **8**). Die meisten Präkatalysatoren und Katalysatoren nehmen aber Farben einer grossen Farbpalette ein. Die bereits erwähnte, aus dem Bisoxazolin **1** gebildete Präkatalysatorlösung erscheint rot-orange. Nach erfolgtem Aktivierungsvorgang erhält man eine tief bordeauxrote bis bräunliche Lösung. Eine aus dem Campherchinondiphenylimin **4** gebildete Präkatalysatorlösung weist eine grüne Farbe auf. Nach erfolgter Aktivierung erhält man eine dunkelrote bis bräunliche Katalysatorlösung.

Mittels UV-VIS Spektroskopie kann dies festgehalten werden:

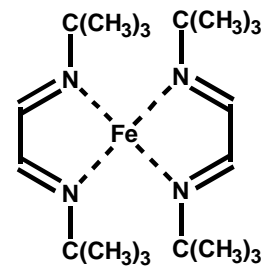
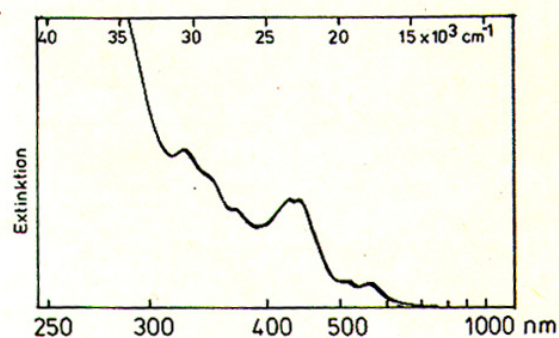


Schema 5-9 : UV-VIS-Spektrum der Präkatalysatorlösung



Schema 5-10 : UV-VIS-Spektrum des aktivierten Katalysators

Neben dem Farbwechsel wird in diesem Fall auch eine Zunahme der Farbintensität (Extinktion) beobachtet. Tom DIECK erhält bei der Aktivierung eines Glyoxalbis(tert-butylimin)eisendichloridkomplexes mit Lithium in Gegenwart von einem Äquivalent zusätzlichem Diazadienliagand (Glyoxalbis(tert-butylimin)) eine Verbindung, welche ein vergleichbares Elektronenspektrum aufweist.¹⁰⁴ Tom DIECK ordnet dieses Spektrum einer Verbindung zu, in welcher zwei Liganden an ein Eisenatom koordiniert sind.



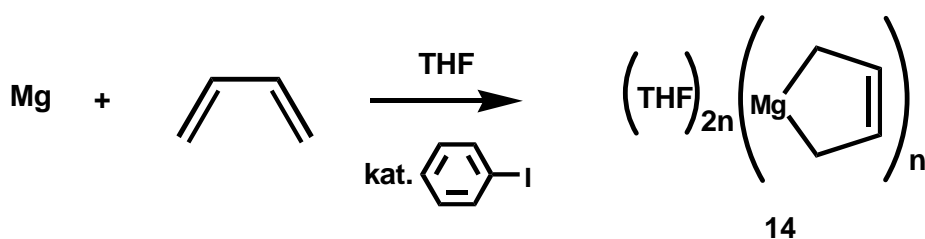
Schema 5-11 : Elektronenspektrum nach Ref []

Ein weiterer Versuch der Charakterisierung wurde mittels NMR-Spektroskopie unternommen: Im ^{13}C -NMR-Spektrum eines direkt in einem NMR-Röhrchen aktivierten Präkatalysators sind aber nur Signale des im Überschuss zugegeben Stabilisierungsliganden Norbornadien sichtbar.

Da die bereits erwähnte Inkompatibilität zwischen Aktivierungsreagens und Substrat eine Anwendung des neuen Hydrierkatalysators auf eine breite Palette von Substraten verhindert, wurde untersucht, inwiefern der Aktivierungsschritt Änderungen toleriert.

5.4 Aktivierungsmöglichkeiten

Die Herstellung des Magnesiumtetrahydrofuran-butadienkomplex⁹³ (**14**) ist im Vergleich mit der Herstellung von einfachen Grignardreagentien relativ aufwendig: Die Reaktionen erfordern eine Umsetzung von leichtflüchtigem 1,3-Butadien, welches frisch destilliert eingesetzt wird. Die Bildung dieses Aktivators beansprucht zudem eine relativ lange Reaktionszeit. Der gebildete Magnesiumtetrahydrofuran-butadienkomplex⁹³ $[(\text{THF})_2\text{Mg}(\text{Butadien})]$ (**14**) wurde üblicherweise nicht isoliert. Dadurch ist es relativ schwierig abzuschätzen, welche Menge dieses Aktivierungsreagens tatsächlich gebildet wird. Üblicherweise wurde ein grosser Überschuss im Bezug auf den vorgelegten Präkatalysator eingesetzt.



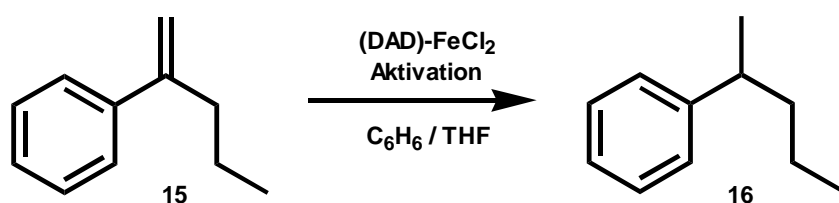
Schema 5-12 : Herstellung des $(\text{THF})_2\text{Mg}(\text{Butadien})$

Gewöhnliche Grignardreagentien stellen eine Alternative zu der Aktivierung mit $(\text{THF})_2\text{Mg}(\text{Butadien})$ (**14**) dar, wie tom DIECK in Cyclodimerisierungsreaktionen⁹⁴ zeigen konnte. Bei Verwendung einfacher Grignardreagentien, wie beispielsweise Ethylmagnesiumbromid, entfallen die meisten Nachteile der Arbeiten mit dem Magnesiumtetrahydrofuran-butadienkomplex⁹³ (**14**): Grignardreagentien sind einfach in der Herstellung und der Umsatz kontrollierbar.

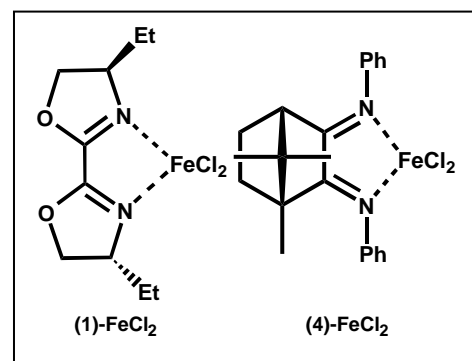
Erste Hydrierexperimente mit Grignardreagentien als Aktivator blieben aber vorerst erfolglos. Es ist vorstellbar, dass 1,3-Butadien wesentlich dazu beiträgt, intermediär gebildete, koordinativ ungesättigte Komplexe zu stabilisieren. Ein solches Verhalten von Katalysatoren und deren entsprechenden Vorstufen ist bekannt.⁹⁵

Üblicherweise werden solche Liganden als „Zuschauerligand“ bezeichnet. Die Bezeichnung dieser Additive ist aber mangelhaft, da fälschlicherweise suggeriert wird, dass lediglich eine Zuschauerfunktion übernommen wird.

Wird die Aktivierung mit Ethylmagnesiumbromid in Anwesenheit von 2,5-Norbornadien (**NBD**) durchgeführt, bildet sich ein aktiver Katalysator, wie im nachfolgenden Beispiel – der erfolgreichen Hydrierung von 2-Phenylpenten (**15**) – ersichtlich ist.



(DAD)FeCl ₂	Aktivierung	Ausbeute
(1)-FeCl ₂	EtMgBr	-
(4)-FeCl ₂	EtMgBr / NBD	51 %



Schema 5-13 : Hydrierung von 2-Phenylpenten mit EtMgBr mit NBD

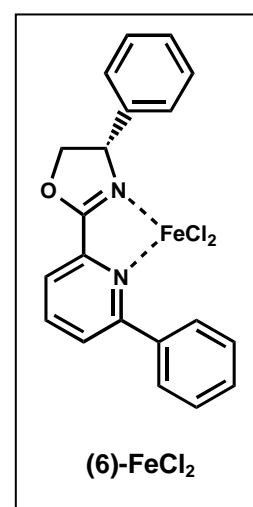
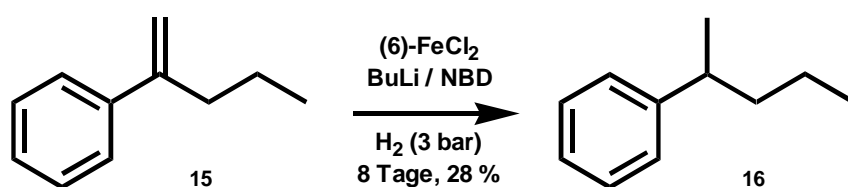
Die Arbeiten von tom DIECK^{2, 96} geben einen ersten Hinweis auf die Notwendigkeit eines Zuschauerliganden : In allen Experimenten ist während der Aktivierung bereits 1,3-Butadien, Isopren oder Piperylen als Substrat zugegen.

Auch TAKACS⁹⁷ verwendet zusätzliche „Stabilisatoren“: Neben den Substraten, welche allesamt eine 1,3-Dieneinheit beinhalten, wurde üblicherweise vor der Aktivierung eine geringe Menge Furan zugegeben. Somit setzt sich das Aktivierungsreagens typischerweise aus zwei Komponenten zusammen : aus dem eigentlichen Aktivierungsreagens und einem Hilfsliganden.

Zuerst wurde untersucht, welche Aktivierungsreagentien einen aktiven Hydrierkatalysator bilden.

Wasserstoff und die Zugabe einer Base in Gegenwart von **NBD** vermögen keinen aktiven Katalysator zu bilden. Aktivierungsversuche mit dem Magnesium-Anthracenkomplex⁹⁸ blieben erfolglos.

Dass nicht ausschliesslich klassische Grignardverbindungen für eine erfolgreiche Aktivierung notwendig sind, belegt eine erfolgreiche Hydrierung von 2-Phenylpenten (**15**) mit einem Katalysator, welcher durch Butyllithium (in Gegenwart von **NBD**) aktiviert wurde.



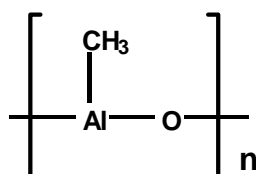
Schema 5-14 : Hydrierung von 2-Phenylpenten **15**

In Experimenten, in welchen deprotonierte Diaminliganden mit Eisen(II)chlorid umgesetzt werden sollten, wurde mit Lithiumaluminiumhydrid ein weiteres aktives Aktivierungsreagens gefunden. In der Folge wurde ebenfalls Natriumborhydrid oder Natriumhydrid untersucht. Letztgenannte Aktivierungsreagentien liefern aber in Anwesenheit von **NBD** keinen aktiven Katalysator.

Zinkstaub (in Anwesenheit von **NBD**) eignet sich für die Aktivierung des Präkatalysators ebenfalls nicht. Die beobachtbare Farbänderung von grün auf violett (für (4)-FeCl₂) lässt zwar auf eine Reaktion schliessen, das resultierende Gemisch bleibt aber inaktiv.

Die Funktionsweise des Aktivierungsreagens ist noch unklar. Möglicherweise muss ein Aktivierungsreagens unterschiedlichen Anforderungen genügen. Die Reduktion des Eisen zu nullwertigen Eisenkomplexen ist möglicherweise eine Aufgabe. Eine weitere Aufgabe dieses Aktivierungsreagens könnte die Funktion eines Chloridabstraktors sein. Die Verwendung von Eisen(II)jodidkomplexen beeinflusst die katalytische Aktivität der erhaltenen Katalysatoren nicht. Wird hingegen Eisen(II)oxalat eingesetzt, wird unter analogen Bedingungen kein aktiver Katalysator mehr gebildet.

Wird mit modifiziertem Methylaluminoxan⁸³ (**MMAO**) aktiviert, so bildet sich analog den bekannten Ethylenpolymerisationskatalysatoren ebenfalls ein aktiver Hydrierkatalysator.



Schema 5-15 : Modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO)

Der Einsatz von nullwertigen Eisenkomplexen als Katalysatorvorstufen wurde ebenfalls untersucht. Die Reaktion eines Eisenmesitylkomplexes⁹⁹ ($\text{Fe}_2(\text{Mes})_4$) mit einem Campherchinondiphenyliminligand **4** in Gegenwart von **NBD** und einem Substrat lieferte keine aktive Spezies.

In Kontrollexperimenten ohne Eisen(II)chlorid konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Der Ersatz von Eisen(II)chlorid durch Nickel(II)chlorid liefert ebenfalls aktive Katalysatoren.

5.5 Substrate

Ein wichtiger Aspekt eines allgemeinen Hydrierkatalysators ist, dass eine Vielzahl von Substraten unterschiedlicher Substitutionsmuster umgesetzt werden können. Die Anwendungsmöglichkeiten der neu gefundenen Hydrierkatalysatoren wurde an unterschiedlichen Substraten getestet.

Styrol ist ein einfaches Testsubstrat für neue Katalysatoren, welches erlaubt, rasch Rückschlüsse auf die Aktivität eines (neuen) Katalysators zu ziehen.

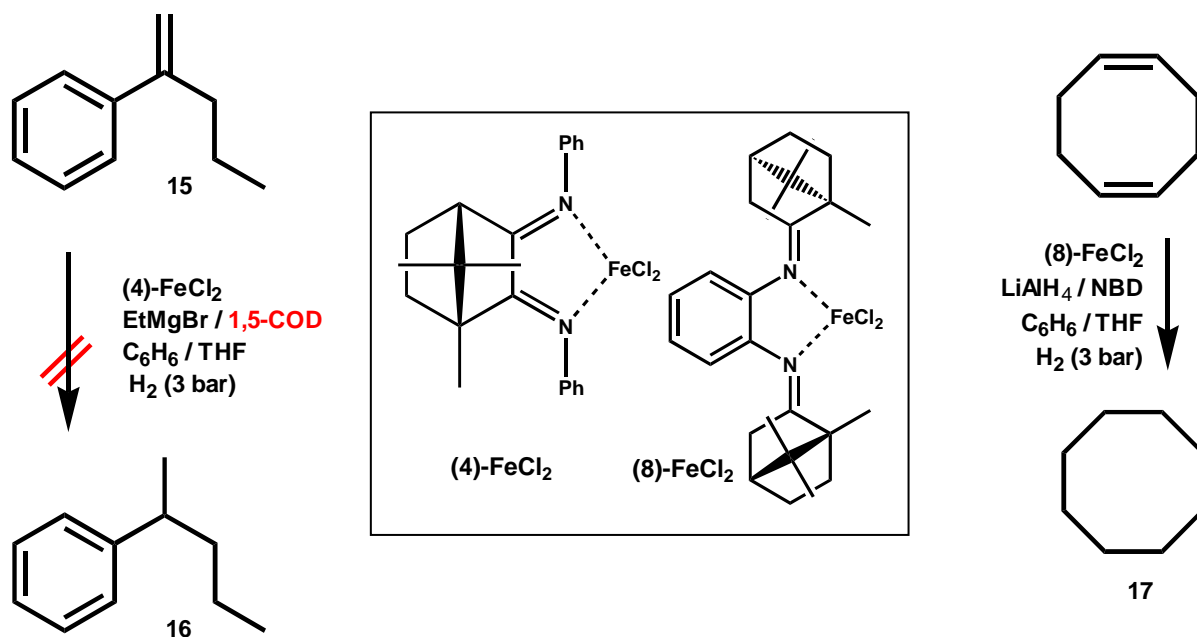
Als Produkt erhält man Ethylbenzol (**2**), welches destillativ isoliert werden kann. Styrol polymerisiert in Abwesenheit eines Radikalfängers relativ rasch und somit werden selten quantitative Umsetzungen dieses Substrates erhalten. Dieser Nachteil dieses Testsubstrates macht sich somit vor allem bei Reaktionen mit langen Umsetzungszeiten (> 3 - 6 Tage) bemerkbar.

Zunächst sollen aber die Zuschauerliganden diskutiert werden, da diese Doppelbindungen enthalten und somit auch umgesetzt werden können.

5.5.1 Zuschauerliganden

Wie bereits in Kapitel 5.4 diskutiert wurde, wird die Funktion der „Zuschauerliganden“ nur durch spezielle Diene erfüllt. In Reaktionen in welchen **NBD** als „Zuschauerligand“ eingesetzt wird, erhält man neben dem umgesetzten Substrat auch hydrierte Norbornadiendimere. Diese spezielle Reaktivität wird an einer späteren Stelle diskutiert (vgl. Kapitel 5.8.1).

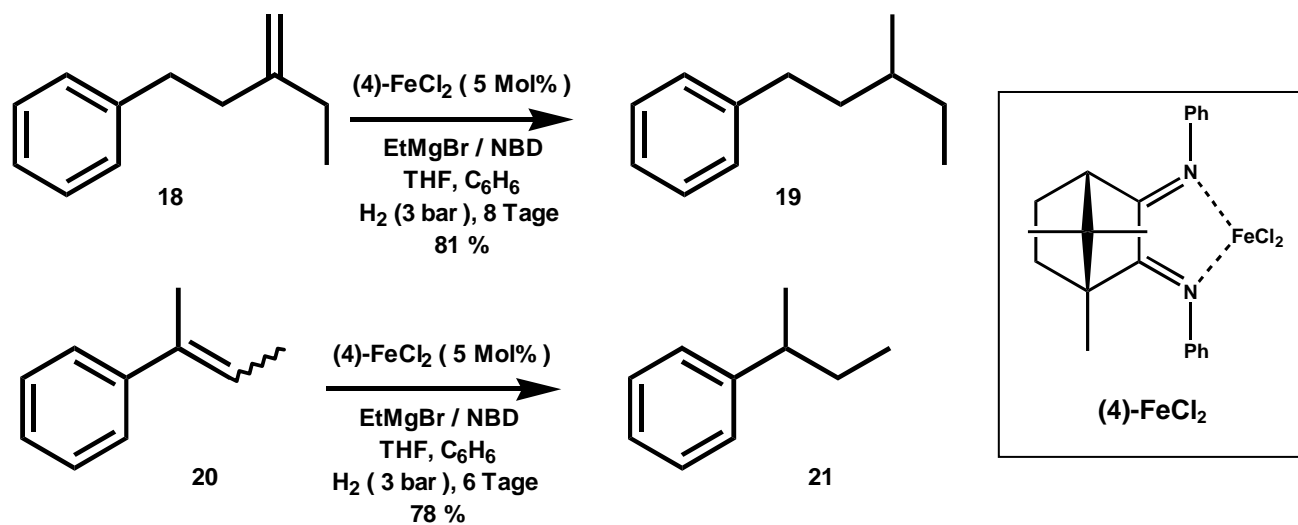
Substrate, welche ebenfalls eine Dieneinheit aufweisen und welche üblicherweise gut an Übergangsmetalle koordinieren, müssen nicht notwendigerweise auch gute „Zuschauerliganden“ sein : Wird bei der Aktivierung **NBD** durch 1,5-Cyclooctadien (**1,5-COD**) ersetzt, wird kein aktiver Katalysator gebildet. **1,5-COD** wird aber von einem in Anwesenheit von **NBD** aktivierten Präkatalysator glatt hydriert.



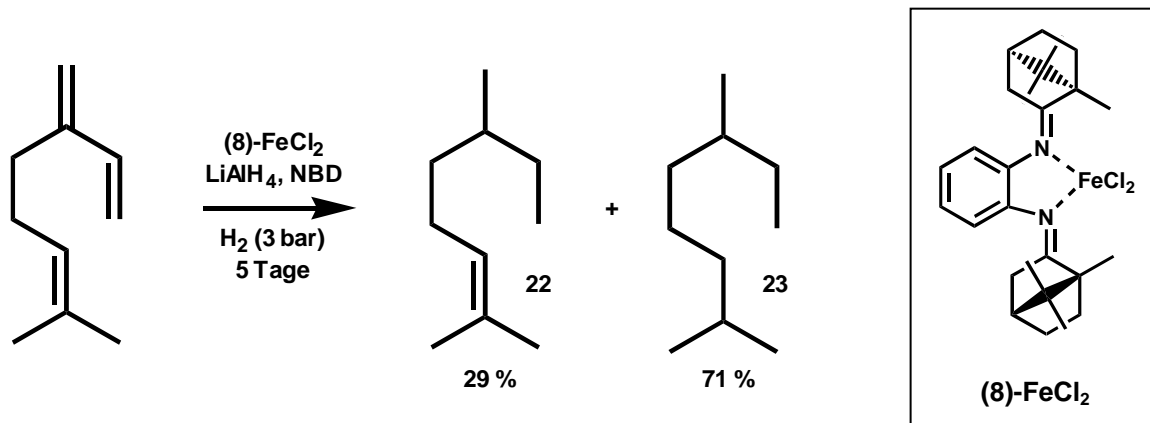
Schema 5-16 : NBD und COD als Zuschauerliganden

5.5.2 Substitutionsmuster

Substrate mit 1,1-disubstituierten Doppelbindungen wie beispielsweise 2-Ethyl-4-phenylbuten (**18**) und solche mit dreifachsubstituierten Doppelbindungen wie *E/Z*-1-Methyl-1-phenylpropen (**20**) werden mit gutem Umsatz hydriert :

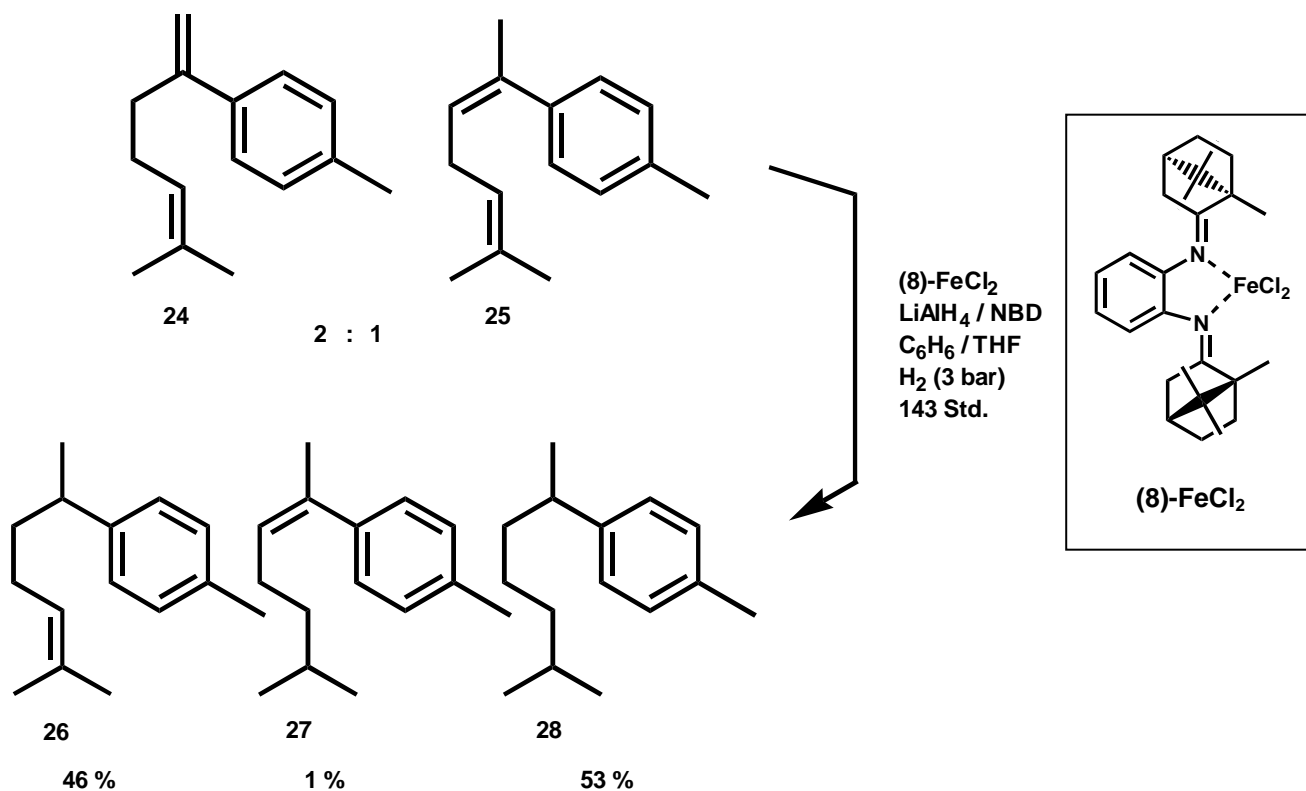
Schema 5-17 : Hydrierung von 2-Ethyl-4-phenylbuten (**18**) und *E/Z*-1-Methyl-1-phenylpropen (**20**)

Die Hydrierung von Myrcen belegt, dass auch ein konjugiertes System vollständig hydriert wird.



Schema 5-18 : Hydrierung von Myrcen

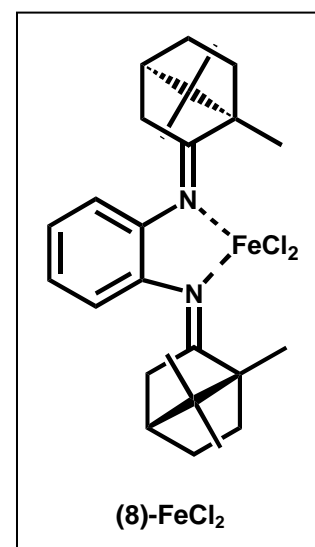
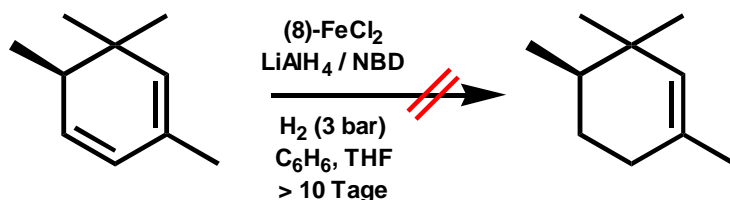
Bei der Hydrierung von **24** und dem entsprechenden Isomeren **25** werden die dreifachsubstituierten Doppelbindungen ebenfalls umgesetzt.



Schema 5-19 : Hydrierung vom Curcumenvorläufer

Die Hydrierung der dreifachsubstituierten Doppelbindungen erfordert eine längere Reaktionsdauer als die der zweifachsubstituierten Doppelbindungen. Dieser Reaktivitätsunterschied wird bei den meisten homogenen Hydrierkatalysatoren beobachtet.

Diese Selektivität liesse sich bei der Synthese eines wichtigen Zwischenproduktes bei der Synthese von Ironen¹⁰⁰ nutzen. Die Aufgabe besteht darin, in 3,5,5,6-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien selektiv nur die disubstituierte Doppelbindung zu reduzieren. Leider konnte dieses Edukt bisher noch nicht erfolgreich umgesetzt werden.

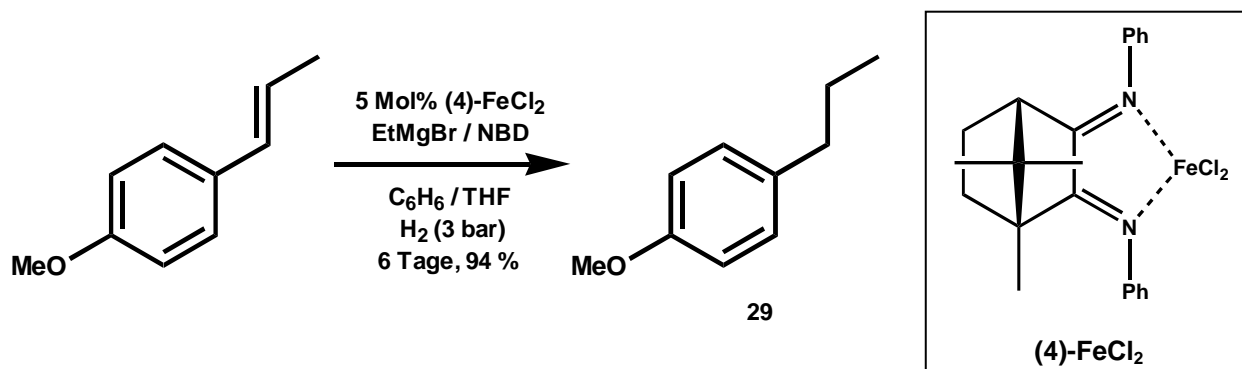


Schema 5-20 : Hydrierung von 3,5,5,6-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien

Eine mögliche Ursache ist, dass ein 1,3-Dien sehr stark an Eisen koordiniert und den Komplex gegenüber weiteren Umsetzungen inaktiviert. Dies steht aber im Gegensatz zur erfolgreichen Hydrierung von Myrcen, in welcher das Substrat trotz einer 1,3-Dieneinheit umgesetzt wird. Im Unterschied handelt es sich aber bei Myrcen um ein acyclisches System.

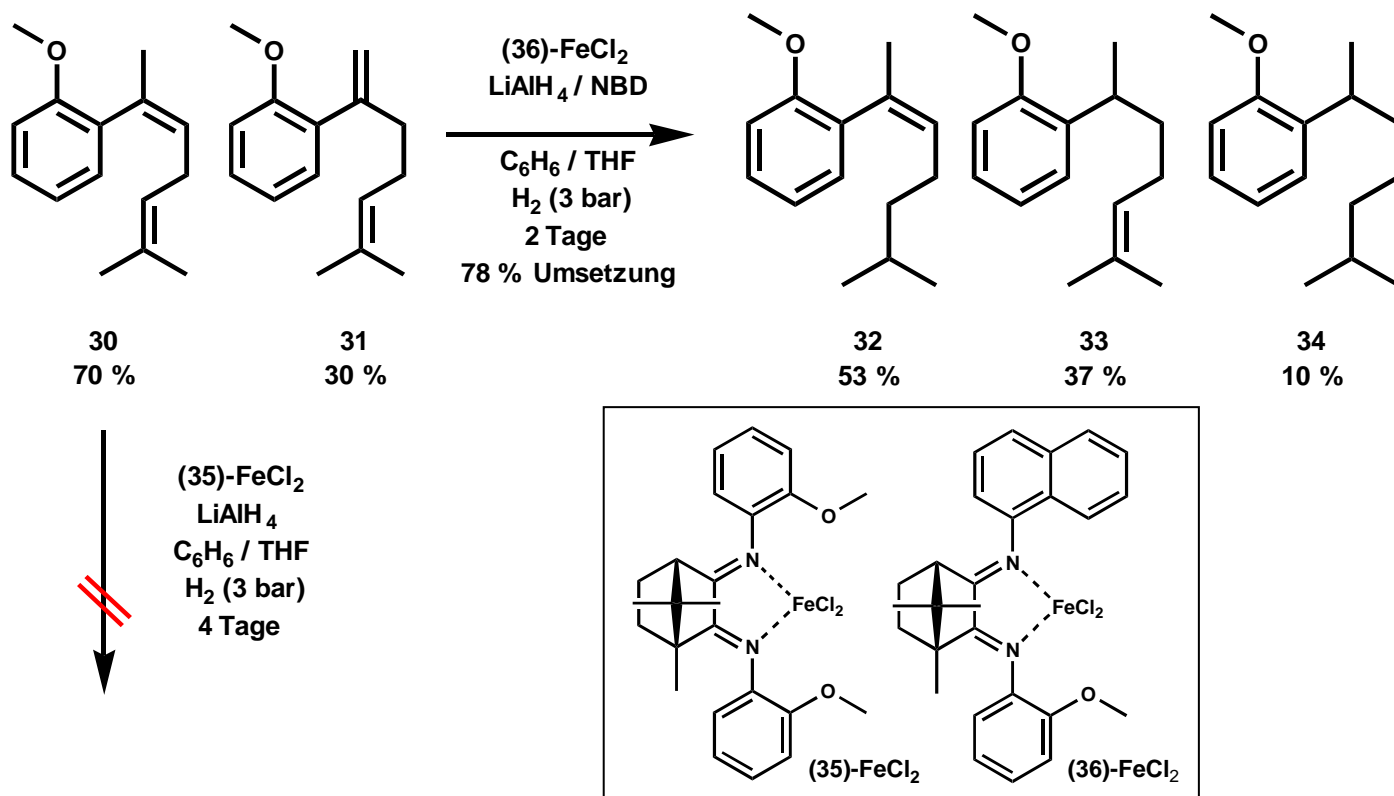
5.5.3 Funktionalisierte Substrate

Die verwendete Aktivierungsmethode ist nur mit unfunktionalisierten Substraten kompatibel. Die einzige funktionelle Gruppe, welche toleriert wird, sind Ether, wie das Beispiel der Hydrierung von Anethol zeigt.



Schema 5-21 : Hydrierung von Anethol

Die Umsetzung von 2-*ortho*-Methoxyphenyl-5-methyl-hepta-1,5-dien (**31**) mit einem Liganden, welcher zwei zusätzliche Sauerstoffkoordinationsstellen aufweist, gelingt aber bereits nicht mehr. Trägt der Ligand lediglich eine weitere Sauerstoffkoordinationsstelle, so kann auch dieses Substrat umgesetzt werden.



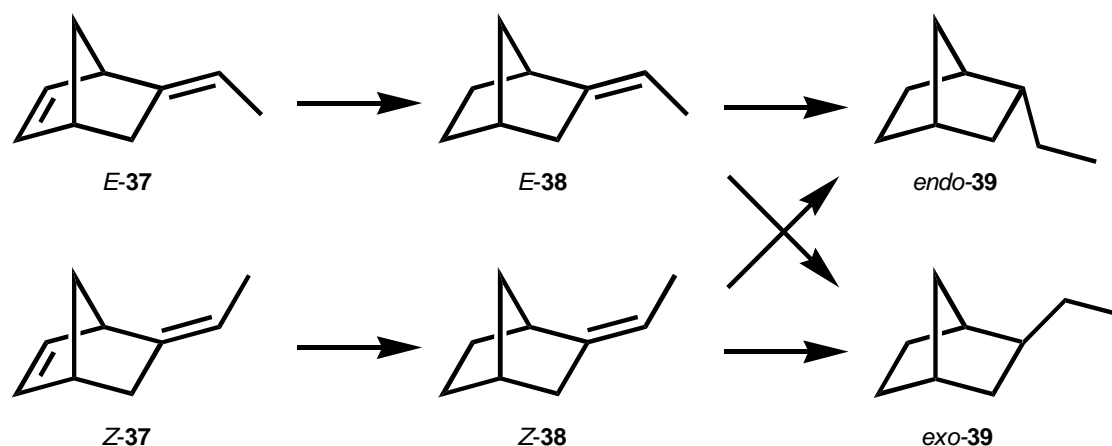
Schema 5-22: Hydrierung von 2-*ortho*-Methoxyphenyl-5-methyl-hepta-1,5-dien (**31**) und 2-*ortho*-Methoxyphenyl-5-methyl-hepta-2,5-dien (**30**)

Werden als Substrate Geranylbenzyl oder –methylether eingesetzt, findet keine Umsetzung mehr statt. Der Umstand, dass Olefine mit elektronengebenden funktionellen Gruppen in Allylposition nicht mehr umgesetzt werden, ist bereits in den Arbeiten von TAKACS^{97c} beschrieben.

5.5.4 Chemo- und Stereoselektivität

Ein interessantes Testsubstrat ist das kommerziell erhältliche racemische Gemisch aus *E*- und *Z*-5-Ethyliden-2-norbornen (**ENB**). Die beiden racemischen Isomeren sind darin in einem Verhältnis von etwa 3 : 1 enthalten.

Wie bereits in den Hydrierungen von Substraten mit unterschiedlich substituierten Doppelbindungen gezeigt wurde, wird die niedrigersubstituierte Doppelbindung in allen Fällen schneller umgesetzt. Diese Chemo- und Stereoselektivität lässt sich auch bei der Hydrierung von **ENB** beobachten und ist für homogene Hydrierkatalysatoren nicht ungewöhnlich. Im nachfolgenden Schema sind die Produkte der Hydrierung von *E*/*Z*-5-Ethyliden-2-norbornen (**ENB**) dargestellt.



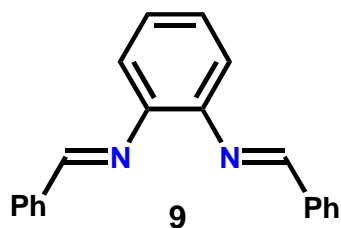
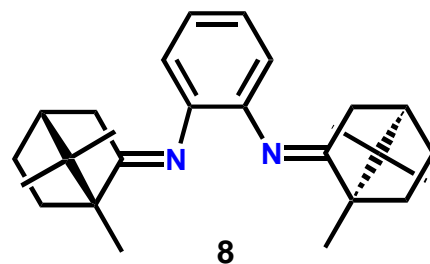
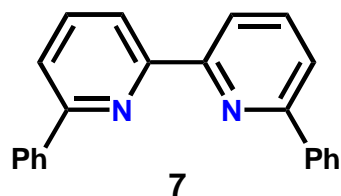
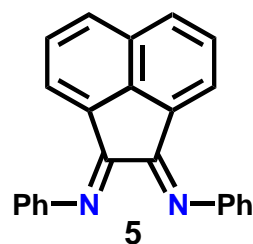
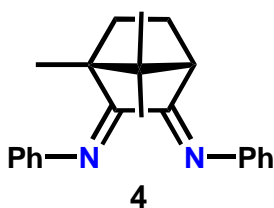
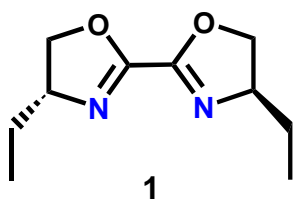
Schema 5-23 : Hydrierung von *E*- und *Z*-5-Ethyliden-2-norbornen (**ENB**)

Dieses Testsubstrat wird von allen aktiven Katalysatoren umgesetzt. Die Resultate der Umsetzung dieses Substrates werden später im Kapitel 5.6 (Kinetik) ausführlich behandelt. Das Verhältnis der Umsetzungszahlen von zweifach- und dreifachsubstituierten Doppelbindungen hängt vom jeweils eingesetzten Steuerliganden ab.

Vergleiche der Werte einzelner Liganden aus kinetischen Messungen werden später (Kapitel 5.6.1) speziell behandelt.

Eine spezielle Stereoselektivität wird dann beobachtet, wenn die Abnahme einzelner isomerer Zwischenprodukte während der Hydrierung von ENB betrachtet wird.

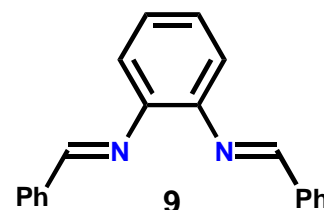
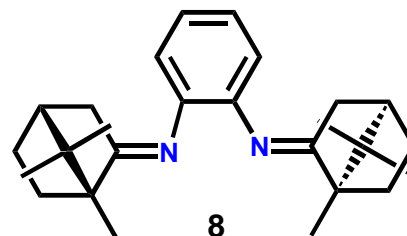
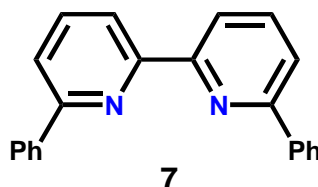
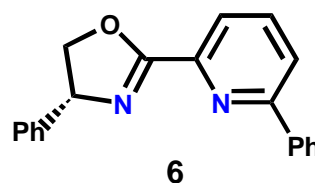
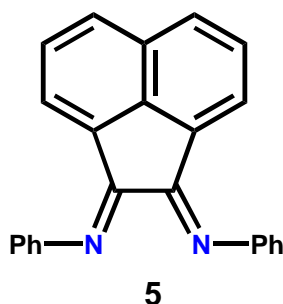
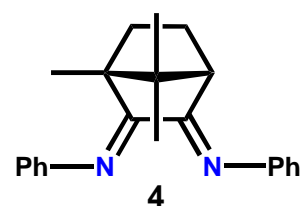
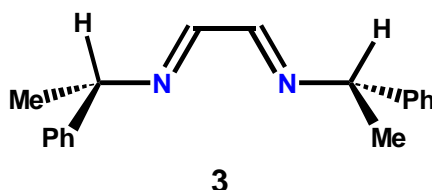
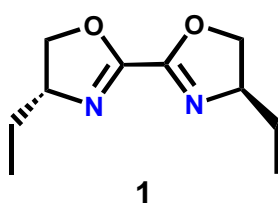
Bei der Hydrierung der disubstituierten Doppelbindung von **ENB** werden beide Isomere **E-37** und **Z-37** etwa gleich schnell umgesetzt; das entsprechende Verhältnis verändert sich während der Reaktion nicht wesentlich. Wird jedoch das Verhältnis der Zwischenprodukte (**E-38** versus **Z-38**) während der Umsetzung der verbleibenden Doppelbindung betrachtet, so wird eine deutlich schnellere Umsetzung des minoritären **Z-38** beobachtet. Da nicht in allen Reaktionen eine vollständige Umsetzung der dreifachsubstituierten Doppelbindung erfolgt, sind in der folgenden Tabelle die Verhältnisse zwischen den beiden Isomeren beim entsprechenden Umsatz angegeben.



Steuer ligand	<i>E-37</i> / <i>Z-37</i>		<i>E-38</i> / <i>Z-38</i>	
	Start- verhältnis	ca. 50 % Umsatz	Verhältnis	Umsatz 38 → 39
1	3.6	3.5	14.8	79
4	3.7	4.4	4.5	14
5	3	4.6	5.4	21
7	3.6	3.5	14.8	79
8	3	3.5	6.8	63
9	3	4.1	7.6	37

Schema 5-24 : Regioselektivität der Hydrierung von **ENB**

Das Verhältnis zwischen *endo*-2-Ethylbornan (*endo*-**39**) und *exo*-2-Ethylbornan (*exo*-**39**) im Endprodukt wird ebenfalls durch den im Katalysator verwendeten Steuerliganden beeinflusst. Da unterschiedliche Isomere mit identischer C-Verknüpfung erhalten werden, kann in diesem Fall von Stereoselektivität gesprochen werden. In der untenstehenden Tabelle sind die mit den unterschiedlichen Liganden erhaltenen Verhältnisse zwischen *endo*-**39** und *exo*-**39** aufgelistet. Der Umsatz in der folgenden Tabelle bezieht sich auf das vollständig reduzierte Produkt.



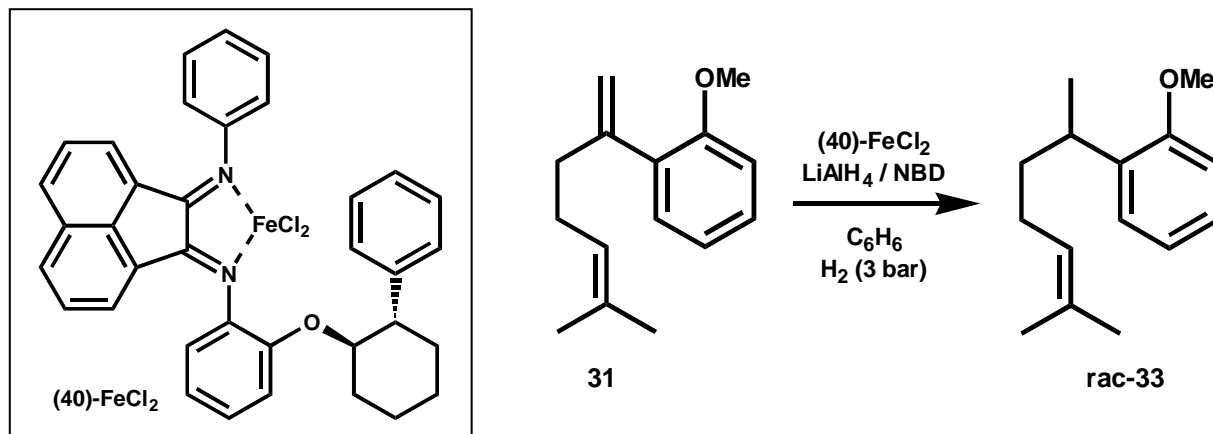
Steuer ligand	Umsatz [%] 38	<i>Endo</i> / <i>exo</i> Verhältnis
1	84.1	0.92
3	55.9	0.87
4	51.8	0.88
5	21.2	1.02
6	59.6	0.92
7	92.4	0.79
8	89.4	1.32
9	50.5	1.18

Schema 5-25 : *Endo/exo*-Verhältnis in Abhängigkeit des Ligand

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass im Endprodukt von Reaktionen mit 1,4-Diaza-1,3-dienkatalysatorsystemen (**DAD**; Liganden **1,3,4,5,6** und **7**) üblicherweise mehr *exo*-2-Ethylbornan (*exo*-**39**) gebildet wird. In Reaktionen unter Verwendung von 2,5-Diaza-1,3,5-trienkatalysatorsystemen (**DAT**; Liganden **8** und **9**) erhält man mehrheitlich *endo*-2-Ethylbornan (*endo*-**39**) im Endprodukt. Reaktionen mit dem

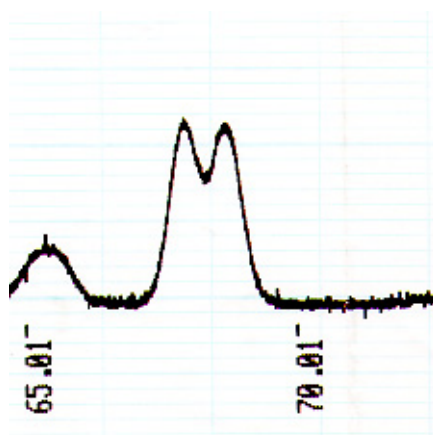
achiralen Acenaphthenchinondiphenyliminliganden **5** liefern ein Produktgemisch aus nahezu gleichen Anteilen an *endo*- und *exo*-2-Ethylbornan.

Bei keinem prochiralen Substrat konnte unter Verwendung chiraler Eisenhydrierkatalysatoren Enantioselektivität induziert werden. Auch die Verwendung des chiralen Acenaphthenchinondiiminliganden **40** mit einer zusätzlichen chiral substituierten Sauerstoffkoordinationsstelle blieb erfolglos.



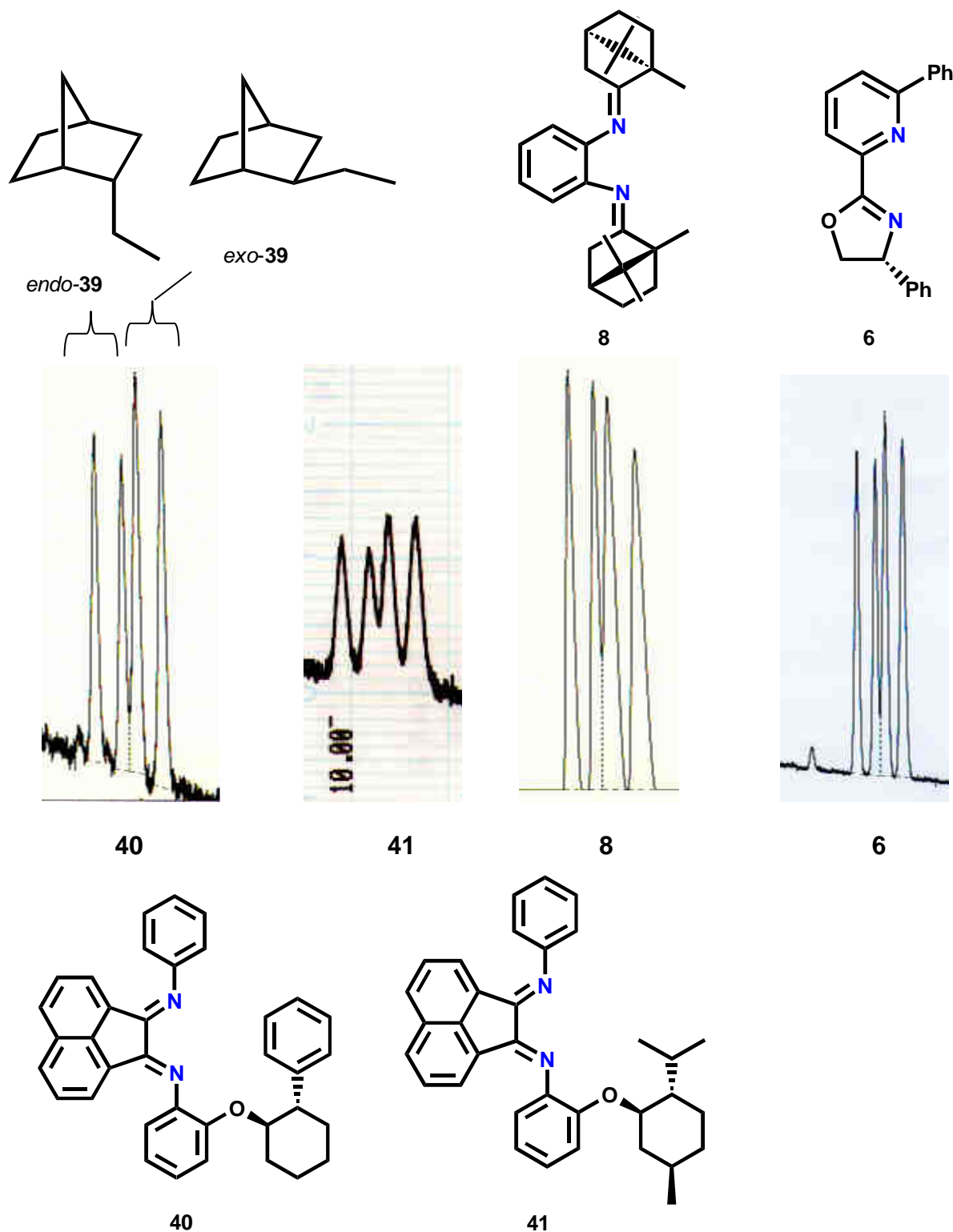
Schema 5-26 : Versuch asymmetrischer Hydrierungen

Wird der Campherchinondiphenyliminligand **4** oder das Pyridyloxazolin **6** als Steuerligand eingesetzt, wird das 1,5-Dien **31** vollständig hydriert; wiederum aber ohne nachweisbare Stereoinduktion, wie aus dem nachfolgenden Chromatogramm (chirale GC-Säule) entnommen werden kann.



Schema 5-27 : Chromatogramm von racemischem **33**

Versuche kinetischer Racemtaspartungen bei der Hydrierung von **ENB** zu *endo* / *exo*-Ethylbornan blieben ebenfalls erfolglos. Die nachfolgenden Chromatogramme (chirale GC-Säule) beweisen, dass unter Verwendung der dargestellten Steuerliganden keine Stereoinduktion erfolgte.

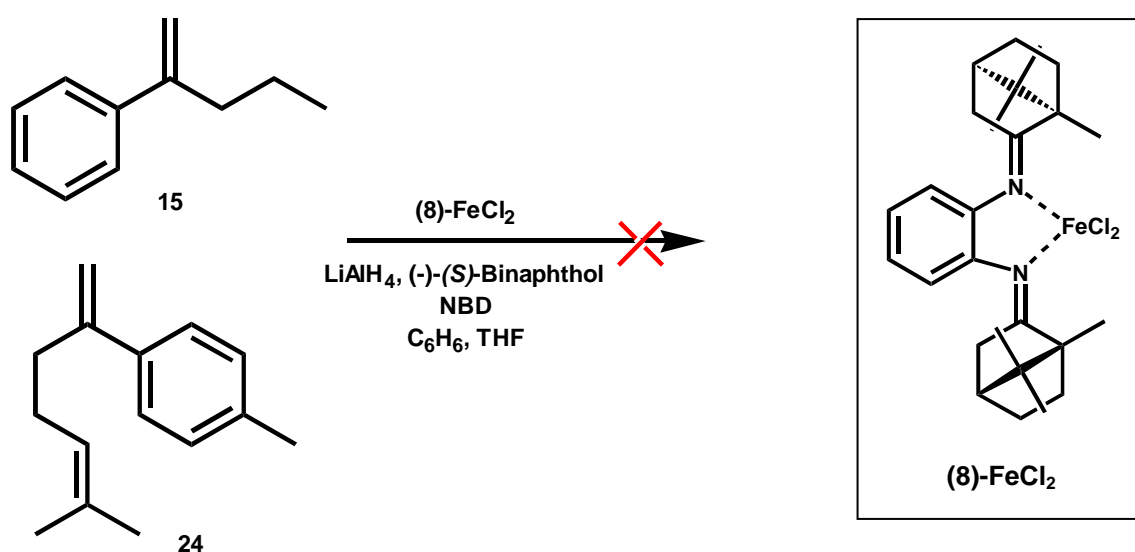


Schema 5-28 : *endo/exo*-Ethylbornan aus Reaktionen mit unterschiedlichen Steuerliganden

Die vorangehenden Ausschnitte der Chromatogramme zeigen, dass es sich um racemische Gemische handelt. Sie belegen aber, dass mit unterschiedlichen Steuerligandtypen (**DAD** oder **DAT**) unterschiedliche *endo/exo*-Verhältnisse erhalten werden.

Die Ursache, weshalb keine Stereoinduktion erfolgt, ist unklar. Möglicherweise wurde der „richtige“ Ligand bisher noch nicht gefunden. Unter Umständen müssen die Reaktionsbedingungen diesbezüglich optimiert werden. Es wurde untersucht, ob bei tieferen Temperaturen (0 °C) eine Stereoinduktion beobachtet werden kann. Es zeigte sich aber, dass lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer wird und keine Stereoinduktion erfolgt.

Es wurde auch untersucht, ob chiral modifiziertes Lithiumaluminiumhydrid¹⁰¹ eine nachweisbare Stereoinduktion bewirkt. Obwohl bei der Aktivierung ein Farbwechsel beobachtet wurde, konnte keine Hydrieraktivität der resultierenden Verbindung nachgewiesen werden.



Schema 5-29 : Hydrierungsversuch eines „chiral“ aktivierten Präkatalysators

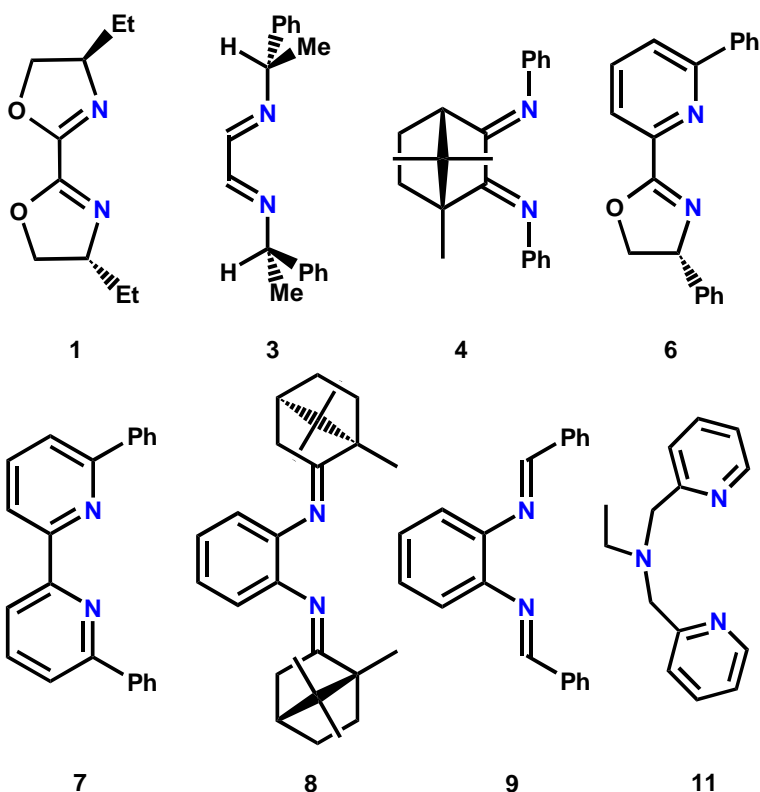
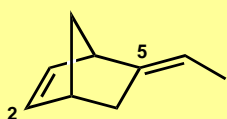
5.6 Kinetik

5.6.1 Einfluss des Steuerliganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von *E/Z*-5-Ethyliden-2-norbornen

Bei der Hydrierung von *E/Z*-5-Ethyliden-2-norbornen (**ENB**) wurde in allen Fällen beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der 1,2-disubstituierten Doppelbindung gegenüber der Geschwindigkeit der Hydrierung der dreifachsubstituierten Doppelbindung wesentlich schneller ist. Somit lassen sich bei der Hydrierung von **ENB** gleichzeitig zwei absolute Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung von **ENB** zu *E*-**38** / *Z*-**38** und schlussendlich zu *endo*/*exo*-2-Ethylnorbornan erhalten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der nachfolgende Tabelle wurden aus Experimenten mit Katalysatoren einer 1:1 Ligand / Eisenzusammensetzung durchgeführt und zeigen deutliche Unterschiede innerhalb der einzelnen Systeme.

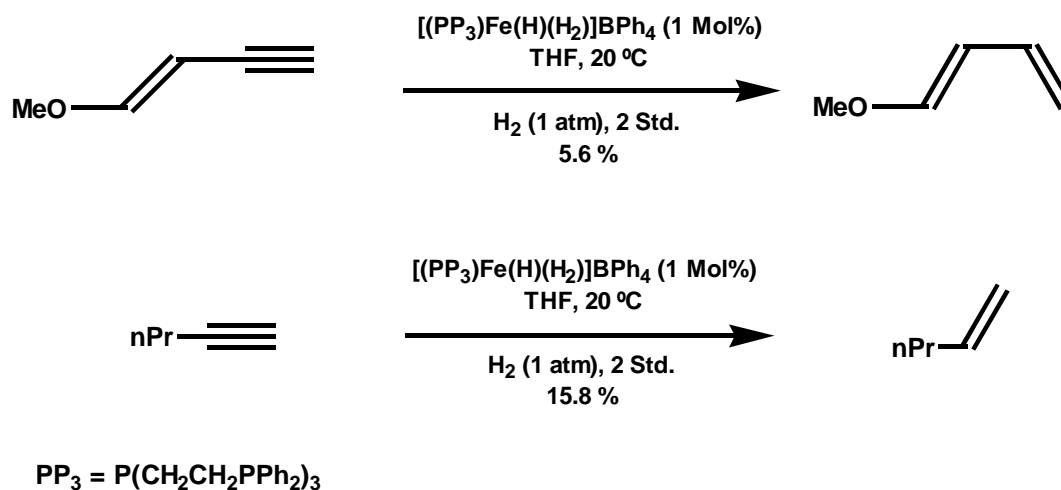
Ligand	1. TOF ^a	2. TOF ^a
1	3.9	0.1
3	4	0.47
4	1.9	-
6	5.2	0.06
7	10.8	0.23
8	4.2	0.11
9	8.54	0.21
11	0.6	0.03

^a Mol Substrat pro Mol Katalysator / Zeit [Std⁻¹] bei RT
 1.TO.F entspricht der Umsetzung in 2-Position
 2.TO.F entspricht der Umsetzung in 5-Position



Schema 5-30 : Reaktionsgeschwindigkeit der **ENB**-Hydrierung

BIANCHINI⁹¹ erreichte in seinen selektiven Hydrierungen terminaler Alkine zu Alkenen Umsetzungsgeschwindigkeiten (TOF) zwischen 2.8 h^{-1} (1-Buten-3-ynyl-methylether) und maximal 7.9 h^{-1} (1-Pentin) in optimierten Systemen.

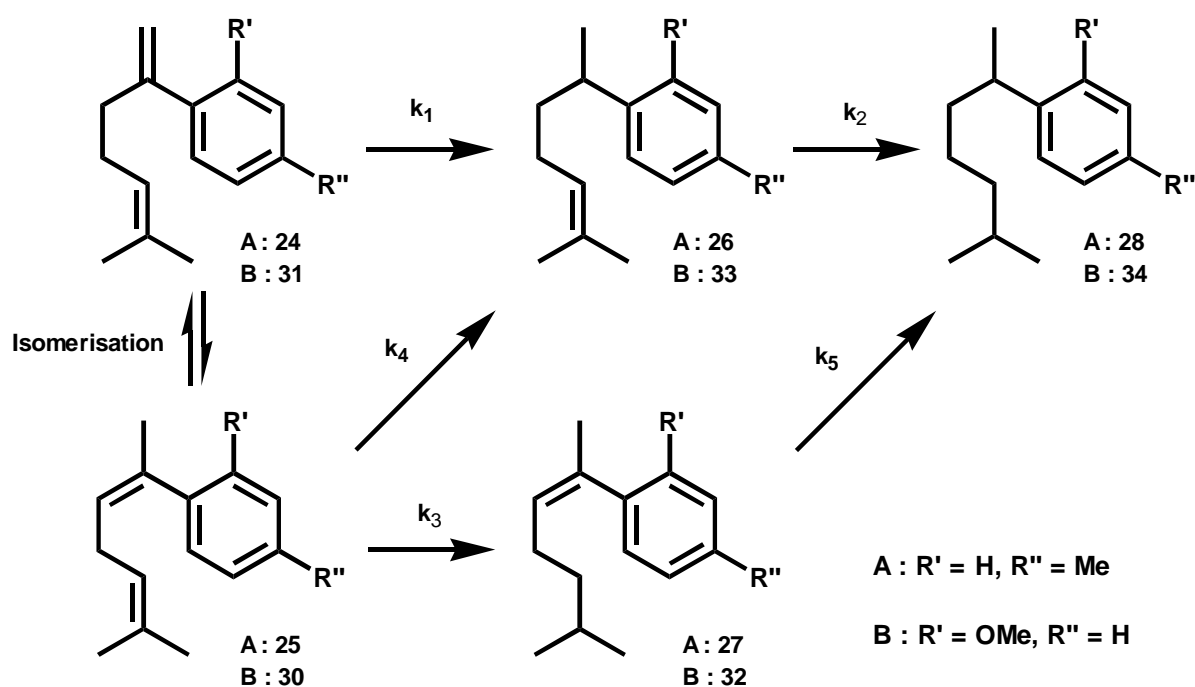


Schema 5-31 : Hydrierungen terminaler Alkine nach BIANCHINI

Die in der vorangehenden Tabelle (vgl. Schema 5–30) dokumentierten Werte bewegen sich in ähnlicher Grössenordnung. Eine klare Aussage über den Zusammenhang zwischen Aktivität (Umsetzungsgeschwindigkeit) und Ligandstruktur ist aber anhand dieser Daten noch nicht möglich und in künftigen Arbeiten muss weiterhin die Ligandpalette erweitert werden. So ist beispielsweise noch unklar, ob Katalysatoren mit Bispyridylaminsteuroliganden (z. B. **11**) grundsätzlich langsamere Katalysatoren ergeben.

5.6.2 Einfluss des Steuerliganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien **24** und 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien **25**

Die Umsetzungsgeschwindigkeiten der Hydrierung von **ENB** lassen sich mit Umsetzungsgeschwindigkeiten der Reaktion mit 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien (**24**) oder 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien (**31**) vergleichen. Diese Substrate haben ebenfalls zwei unterschiedlich substituierte Doppelbindungen. Bei der Herstellung beider Substrate entsteht gleichzeitig jeweils ein weiteres Isomeres. Die beiden Doppelbindungsisomeren 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien (**31**) und 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-2,5-dien (**30**) sind destillativ nicht trennbar. Demgegenüber ist das Gemisch aus 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien (**24**) und 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-2,5-dien (**25**) destillativ trennbar, dieser Aufwand ist aber für erste Experimente nicht gerechtfertigt und deshalb wurde in beiden Fällen jeweils ein ungleiches Gemisch beider Olefine eingesetzt.



Schema 5-32 : Hydrierung von 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien (**24**) und 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-2,5-dien (**25**) / 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien (**31**) und 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-2,5-dien (**30**)

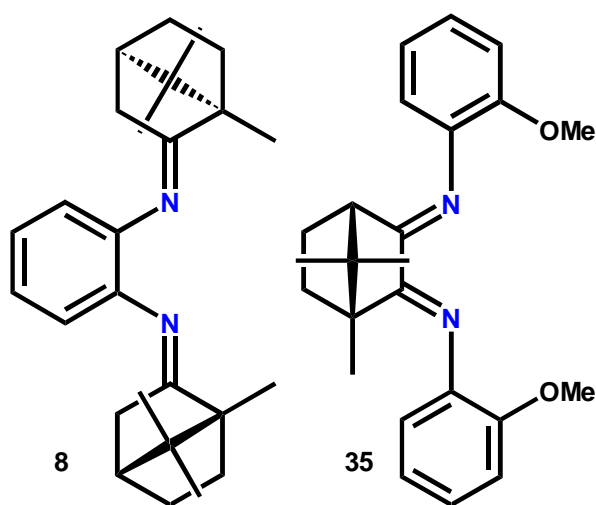
Kinetische Daten der Umsetzung des Gemisches dieser beiden Isomeren sind nur relevant, wenn keine Isomerisierung stattfindet. Unter dieser Voraussetzung kann – da mit einem Gemisch gearbeitet wird - nur die Umsetzungsgeschwindigkeit der 1,1-disubstituierten Doppelbindung direkt gemessen werden. Alle weiteren Reaktionsgeschwindigkeiten dieses Systems sind zusammengesetzte Größen. Die in der nachfolgenden Tabelle aufgetragenen Werte sind korrigiert und wurden auf die im eingesetzten Gemisch tatsächlich enthaltene Menge des umgesetzten Isomeren (6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien **24**) korrigiert.

Ligand	TOF*	Umsatz [%]
8	3.73	66 ¹
35	1.25	80 ²

* Reaktionsgeschwindigkeit der Doppelbindung in Mol Substrat pro Mol Katalysator pro Zeit [Std.]

¹ Ausgehend von einem 60 : 40 Isomerengemisch

² Ausgehend von einem 90 : 10 Isomerengemisch



Schema 5-33 : Hydrierung von **24**

Ein Vergleich dieser Werte mit den Werten der Hydrierung von **ENB** zeigt, dass sich die Umsetzungsgeschwindigkeiten der 1,1-disubstituierten Doppelbindung nur geringfügig von derjenigen der 1,2-disubstituierten Doppelbindung in **ENB** unterscheiden. In beiden Fällen weist der Katalysator, mit einem 2,5-Diaza-1,3,5-trienliganden (**DAT**), eine höhere Umsetzungsgeschwindigkeit auf.

In beiden Hydrierungen ist k_1 wesentlich grösser als die Isomerisation von **24** zu **25** oder die Reduktionen k_2 , k_3 und k_4 .

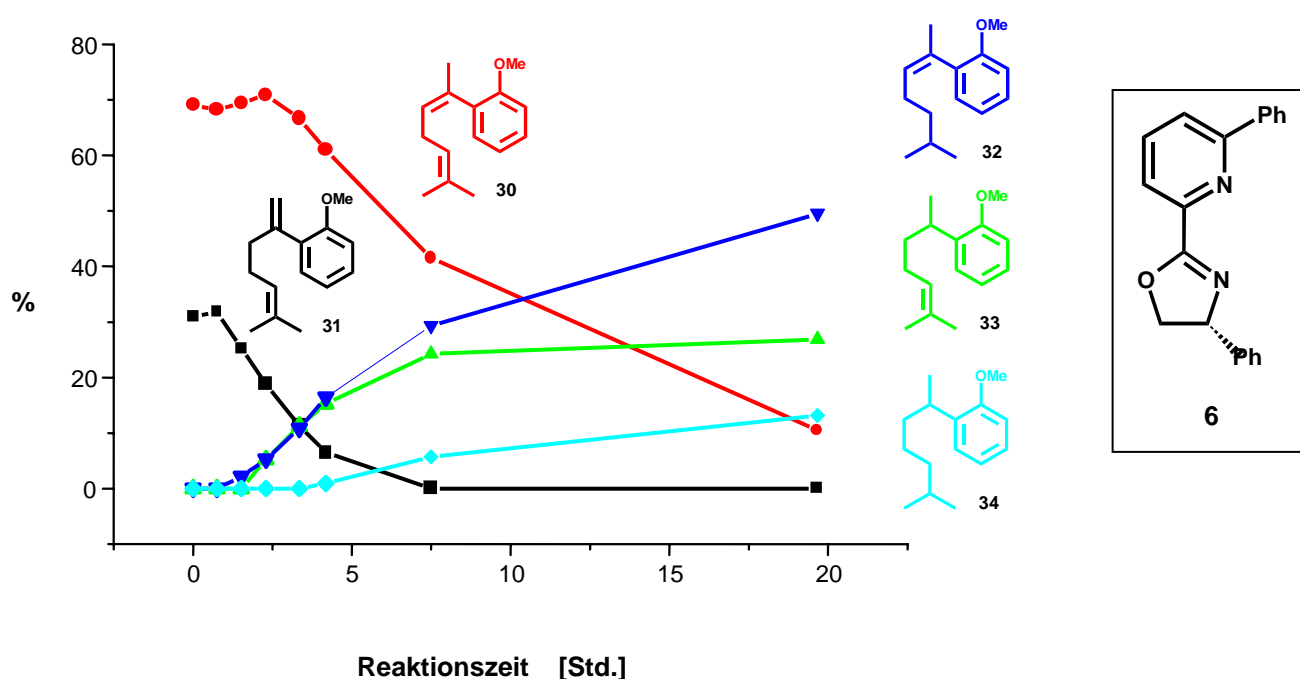
Dadurch ist gewährleistet, dass Beiträge dieser „Nachfolgereaktionen“ in den Werten der vorangehenden Tabelle nicht enthalten sind.

2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien (**31**) ist ein weiteres Substrat. Die Ähnlichkeit mit 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien (**24**) ermöglicht, die erhaltenen Werte dieser Hydrierungen direkt zu vergleichen.

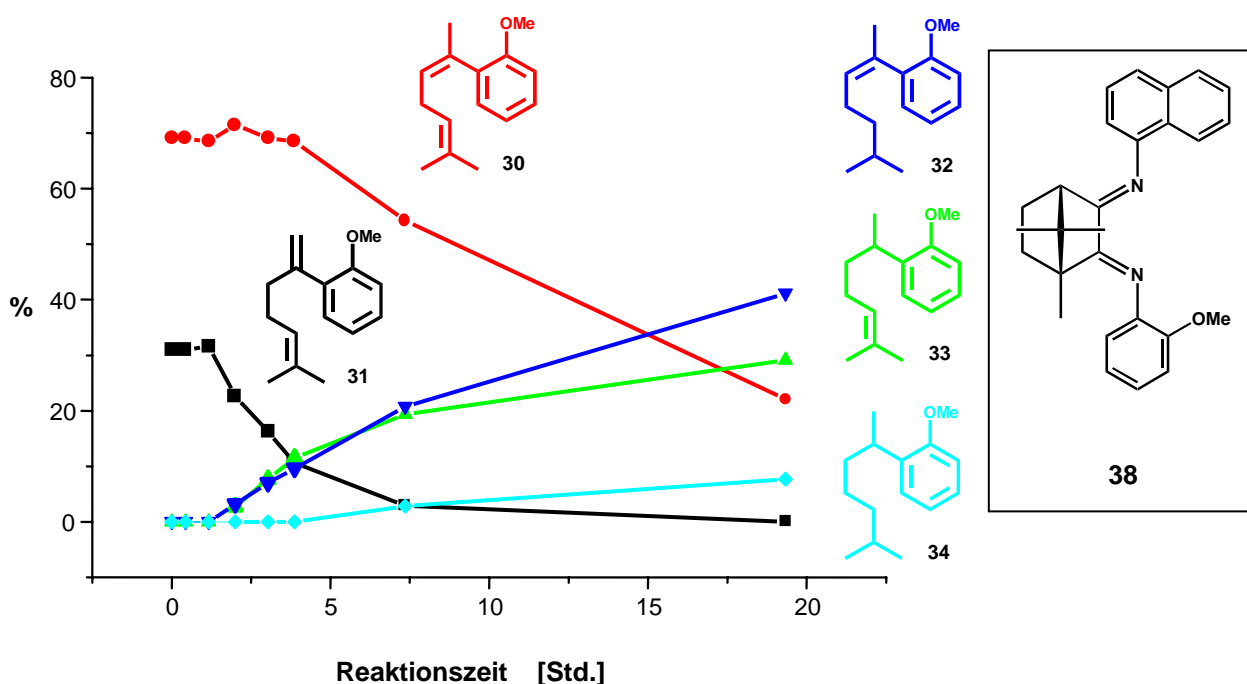
Bei der Herstellung dieses Substrates wird ein Gemisch erhalten, in welchem das 1,5-Dien (**31**) minoritär vorliegt.

Die Kinetik dieser Reaktion wurde mit den zwei nachfolgend aufgelisteten Liganden durchgeführt. In beiden Fällen sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k_3 und k_4 von gleicher Größenordnung. Leider können somit aus den experimentellen Daten keine isolierten Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten werden.

Die nachfolgenden Grafiken geben die Produkteentwicklung während der Hydrierung von 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien (**31**) und 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-2,5-dien (**30**) für zwei verschiedene Steuerliganden wieder.



Schema 5-34 : Hydrierung von 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien (**31**) und 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-2,5-dien (**30**)



Schema 5-35 : Hydrierung von 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-1,5-dien (**31**) und 2-(2-Methoxyphenyl)-6-methylhepta-2,5-dien (**30**)

Die hohe Umsetzungsgeschwindigkeit der isolierten dreifachsubstituierten Doppelbindung in diesem Substrat ist überraschend.

Als mögliche Ursachen für die schnellen Umsetzungen beider dreifachsubstituierter Doppelbindungen können nicht ausschliesslich Isomerisierungsphänomene verantwortlich sein. Ein rein elektronischer Effekt kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die isolierte Doppelbindung ebenfalls erstaunlich rasch umgesetzt wird.

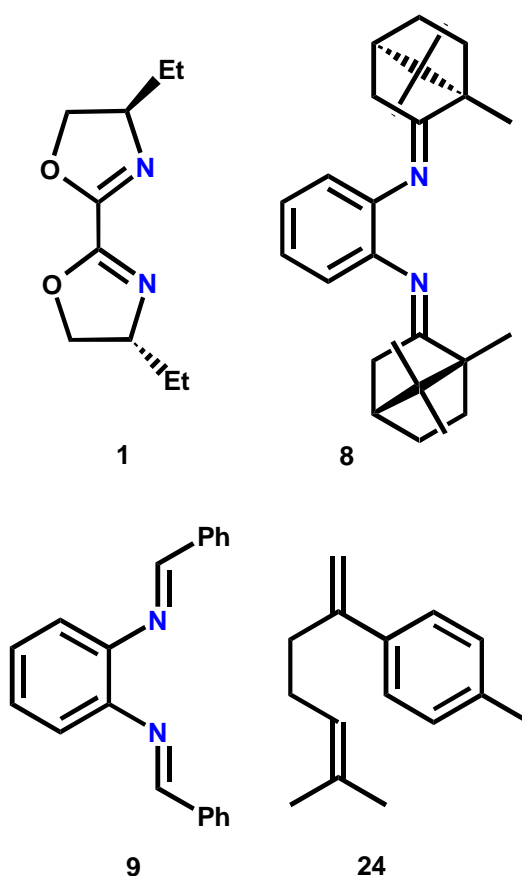
5.6.3 Einfluss der Eisen-Ligand-Zusammensetzung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung wird nicht nur vom Steuerliganden, sondern auch von der Stöchiometrie Ligand/Eisen beeinflusst.

Ein Katalysator, welcher ausgehend von äquimolaren Mengen Metall und Ligand hergestellt wird, erweist sich (um einen gewissen Faktor) schneller als ein Katalysator, welcher ausgehend von einem 1 : 2 Ligand/Eisenverhältnis hergestellt wurde. In der nachfolgenden Tabelle ist der direkte Vergleich von kinetischen Daten dieser Reaktionen zusammengefasst.

Steuer ligand	Substrat	TOF ^{*/**}	
		(1 : 1) [#]	(2 : 1) [#]
1	ENB	3.9	0.4
8	ENB	4.2	2.7
9	ENB	8.5	2.8
8	24	3.7	0.9

* TOF : Substrat [Mol] pro Katalysator [Mol] pro Zeit [Std.]
 ** in ENB und **24** : Umsetzung der disubstituierten Doppelbindung
 # Ligand/Eisen-Verhältnis

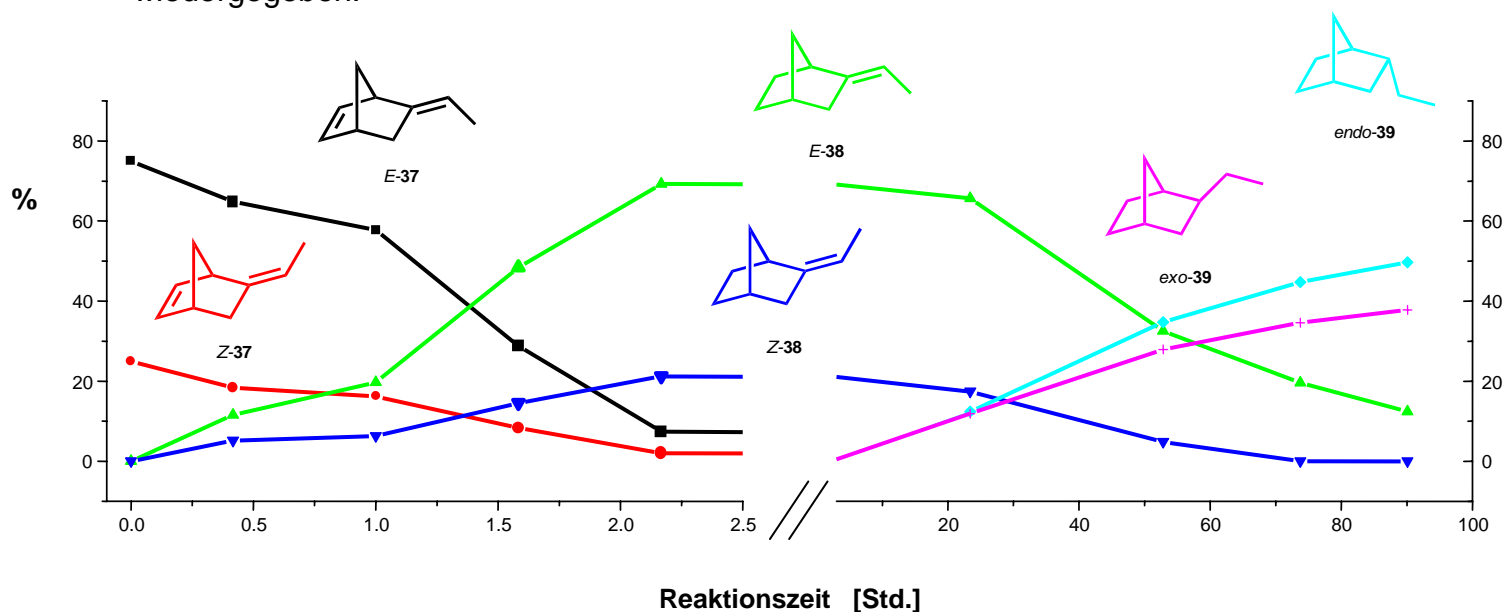


Schema 5-36 : Einfluss der Eisen / Ligandstöchiometrie

Unabhängig von der Eisen-Ligandzusammensetzung werden identische Produktverteilungen erhalten. Zwei Fälle wurden besonders eingehend untersucht. Die Produktverteilung ist sowohl bei der Hydrierung von **ENB** wie auch der Hydrierung von 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien (**24**) von der Ligand-Eisenstöchiometrie unabhängig. Daraus kann gefolgert werden, dass in beiden Fällen ein identischer Katalysator für die Umsetzung verantwortlich ist.

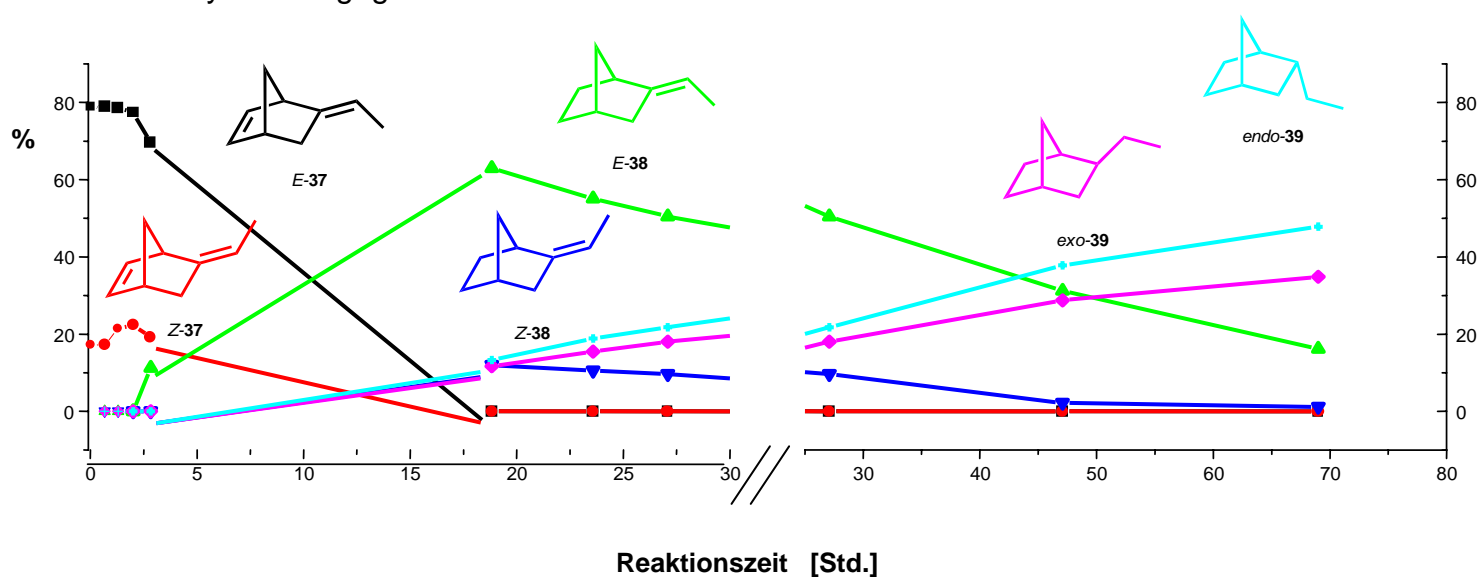
5.6.4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge NBD

Üblicherweise erfolgt eine Zugabe von 10 Äquivalenten 2,5-Norbornadien (**NBD**) (bzgl. Katalysator) vor der Aktivierung des Präkatalysators. Eine typische Produktentwicklung während der Hydrierung von **ENB** ist untenstehend wiedergegeben.



Schema 5-37 : Hydrierung von ENB (10 äquiv. NBD)

Im Vergleich dazu eine Reaktion in welcher die hundertfache Menge **NBD** bezüglich Katalysator zugegeben wurde.



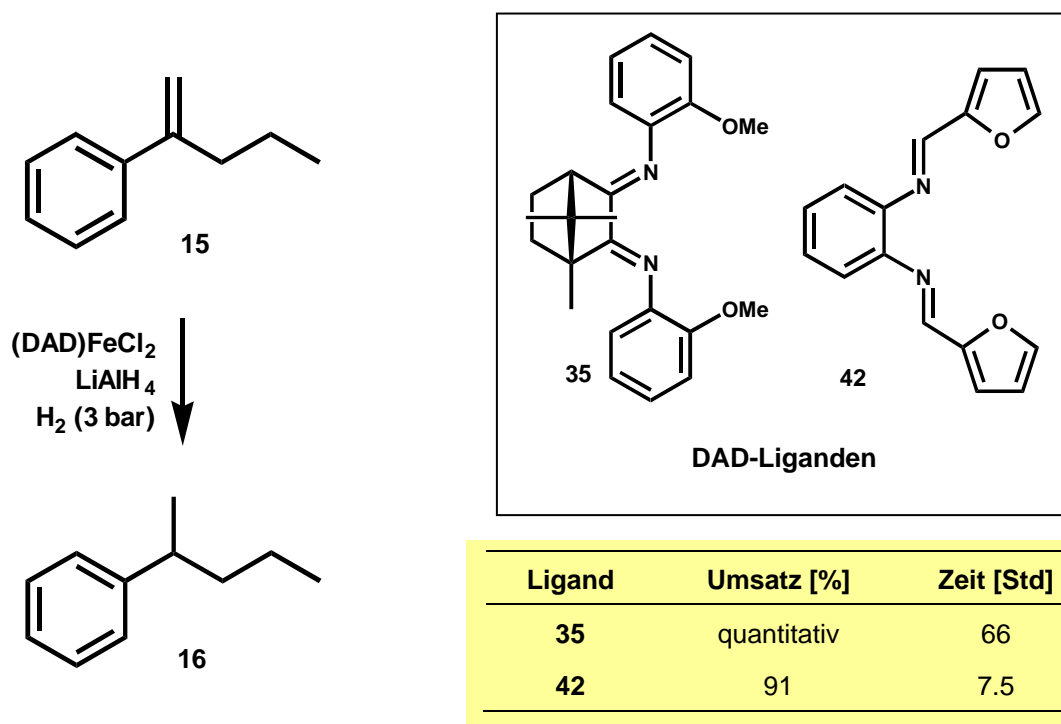
Schema 5-38 : Hydrierung von ENB (100 äquiv. NBD)

In beiden Fällen wurde als Steuerligand 1,2-Phenylencampherdiimin (**8**) eingesetzt. Die Menge an Katalysator, Substrat, Lithiumaluminiumhydrid und Lösungsmittel sowie der Wasserstoffdruck sind in beiden Reaktionen identisch. Aus den vorangehenden Grafiken ist ersichtlich, dass die Hydrierung von **ENB** im Fall der Reaktion mit hundertfacher **NBD**-Menge deutlich später einsetzt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der aktivierte Katalysator vorerst vorwiegend mit der Umsetzung von **NBD** „beschäftigt“ ist. Erst im Anschluss daran wird das Substrat koordiniert und umgesetzt. Da unglücklicherweise einige Messpunkte zu Beginn der Reaktion fehlen, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob der Reaktionsumsatz pro Zeiteinheit beider Reaktionen vergleichbar ist. In beiden Reaktionen werden aber identische Produktzusammensetzungen beobachtet. Dies kann wiederum als Argument betrachtet werden, dass in beiden Fällen identische Katalysatoren für die Umsetzung verantwortlich sind.

5.7 Ersatz des Zuschauerliganden

Der Einsatz eines Zuschauerliganden erwies sich in den bisher diskutierten Reaktionen als notwendig. Für Reaktionen mit Umsetzungen kleiner Mengen ist der Einsatz eines Additivs kein Hinderungsgrund, die Reaktion durchzuführen. Soll jedoch eine grössere Menge an Produkt umgesetzt werden, so sollte auf die Zugabe eines weiteren Hilfstoffes verzichtet werden können, da dieser lediglich unerwünschte Nebenprodukte bildet und schlussendlich nur als Abfall anfällt.

In Hydrierungen kann bei Verwendung von Steuerliganden mit zusätzlichen Sauerstoffkoordinationsstellen vollständig auf die Zugabe weiterer Zuschauerliganden verzichtet werden. Zwei Reaktionen mit solchen Liganden sind nachfolgend dargestellt.



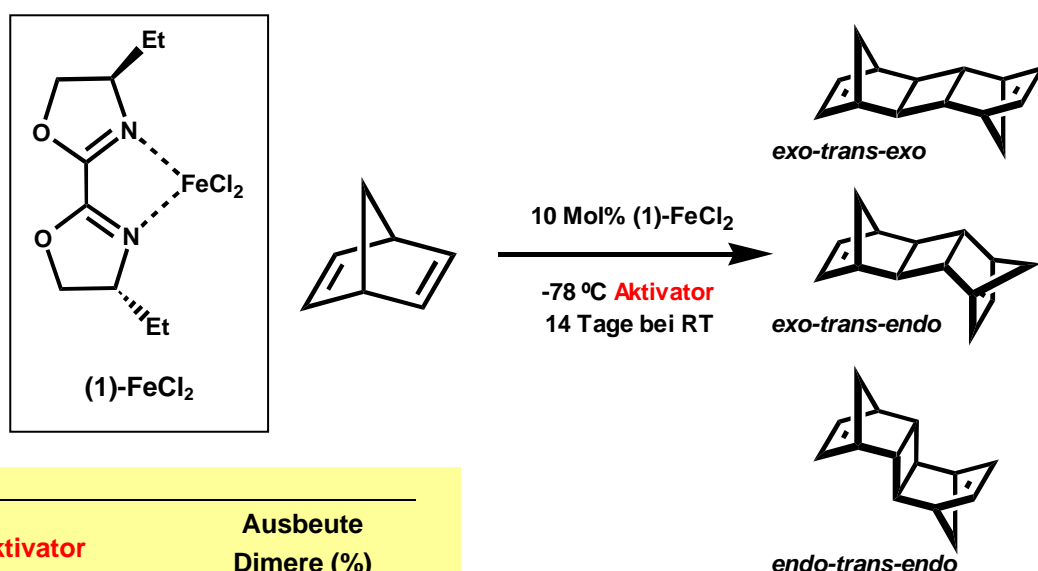
Schema 5-39 : Steuerliganden mit zusätzlichen Sauerstoffkoordinationsstellen

5.8 Neben- und Begleitreaktionen

5.8.1 Dimerisierung von Norbornadien

Ein aktivierter Bisoxazolineisen(II)dichloridkomplex ((**1**)-FeCl₂) katalysiert die Dimerisierung von 2,5-Norbornadien (**NBD**). Je nach Aktivierungsreagens erhält man die bekannten Norbornadiendimeren¹⁰² in unterschiedlich grosser Ausbeute. Wird der Präkatalysator durch den Magnesiumtetrahydrofuran-butadienkomplex⁹³ (**14**) aktiviert, so erhält man nur sehr geringe Ausbeuten. Wird hingegen der Präkatalysator in Gegenwart von Norbornadien (**NBD**) mit Ethylmagnesiumbromid aktiviert, so erhält man die Produkte in sehr guter Ausbeute.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate zusammengefasst.



Aktivator	Ausbeute Dimere (%)
(THF) ₂ Mg(Butadien) (14)	< 3
EtMgBr	89

Schema 5-40 : **NBD**-Dimerisierung eines unterschiedlich aktivierten Katalysator

Dieses Resultat illustriert einmal mehr die Sonderstellung der Zuschauerliganden. Es zeigt sich, dass 1,3-Butadien den Katalysator im Vergleich zu **NBD** stärker deaktiviert. Eine mögliche Erklärung ist, dass 1,3-Butadien sehr gut an Eisen koordiniert und sich nur schlecht durch weitere Olefine im Reaktionsgemisch verdrängen lässt. Dies könnte auch die relativ geringen Ausbeuten erklären, welche ursprünglich mit dieser Aktivierungsmethode erhalten wurden. Die Dimerisierung von **NBD** ist eine mögliche Erklärung, weshalb in Hydrierungen mit diesem Substrat als

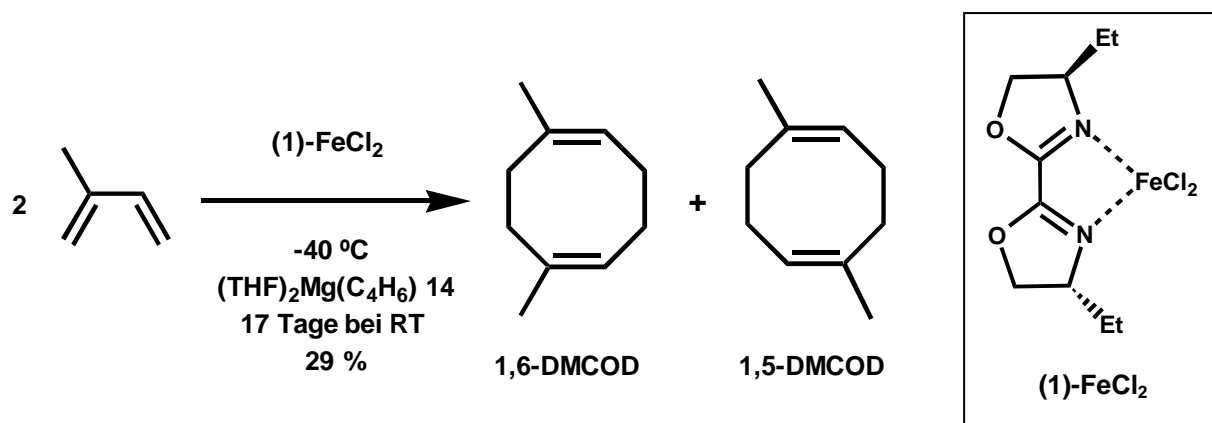
„Zuschauerligand“ nur eine Reaktionsverzögerung, aber keine Hemmung bei der Umsetzung der eigentlichen Substrate beobachtet wird.

NBD wird durch den frisch aktivierten Katalysator vor der eigentlichen Hydrierung des Substrates umgesetzt. Die Norbornadiendimeren werden während oder im Anschluss an die Dimerisierung von den Katalysatoren reduziert. Als Produkte werden unter diesen Bedingungen ausschliesslich hydrierte Dimere erhalten.

5.8.2 Cyclodimerisierung

Bei der reduktiven Aktivierung von Eisen-diazadiendichloridkomplexen entstehen aktive 1,3-Diencyclodimerisierungskatalysatoren.⁹⁶ Die Komplexierung des Bis(ethyl)oxazolins **1** mit Eisen(II)dichlorid liefert einen orangen Dichlorokomplex **(1)-FeCl₂**, welcher in fester Form einigermassen luftstabil ist.

In ersten Experimenten wurde dieser Katalysator mit dem Magnesium-tetrahydrofuran-butadienkomplex⁹³ (**14**) aktiviert und damit Isopren zu 1,5-Dimethyl-1,5-cyclooctadien (**1,5-DMCOD**) und 1,6-Dimethyl-1,5-dimethylcyclooctadien (**1,6-DMCOD**) cyclodimerisiert.



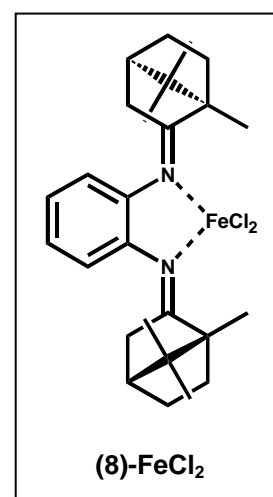
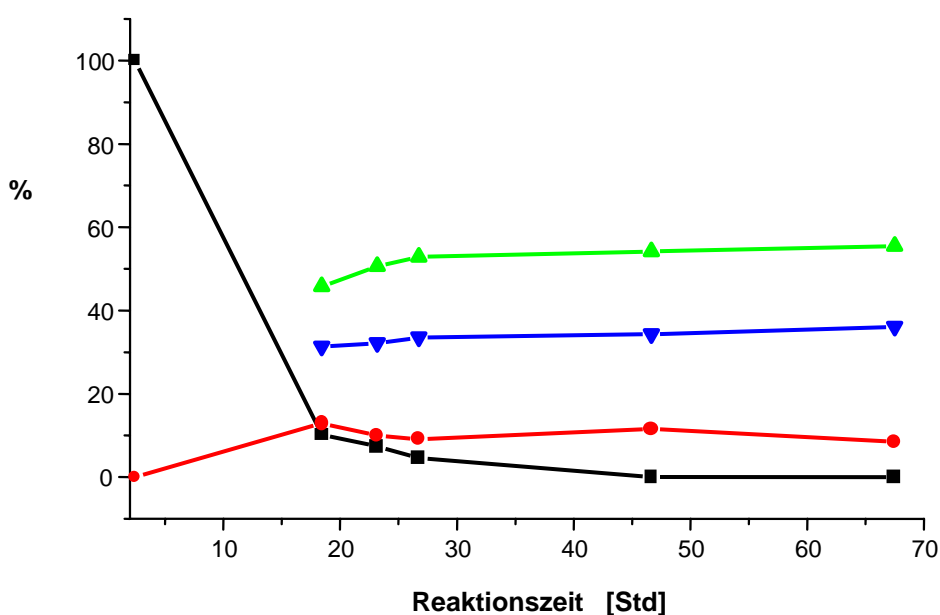
Schema 5-41 : Cyclodimerisation von Isopren zu **DMCOD**

Damit konnte gezeigt werden, dass sich Bisoxazoline an Stelle der bereits von tom DIECK⁹⁶ entwickelten Diazadienliganden ebenfalls als mögliche Steuerliganden eignen.

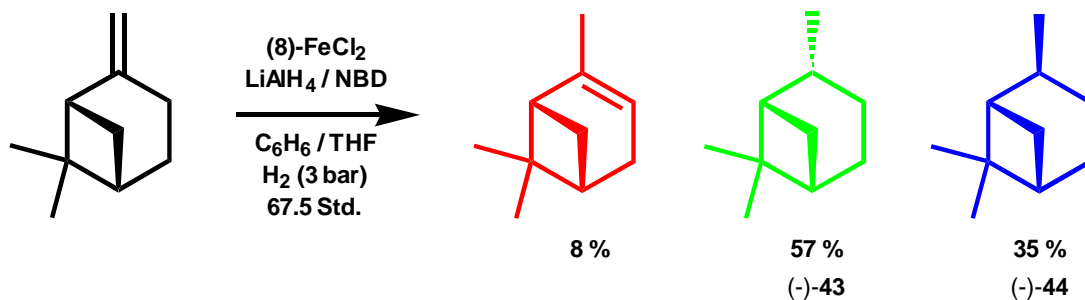
5.8.3 Olefinisomerisierungen unter Hydrierbedingungen

Isomerisierung bei der Hydrierung von β -Pinen

Die Hydrierung von (-)- β -Pinen weist im Gegensatz zu den Hydrierung von 2-Phenylpenten (**15**) und **ENB** eine Besonderheit auf : Gleichzeitig zur Hydrierung findet eine Isomerisierung der Doppelbindung von (-)- β -Pinen zu (-)- α -Pinen statt. Die Hydrierung des im Reaktionsgemisch vorhandenen Gemisches aus α - und β -Pinen liefert im Anschluss ein ungleiches Gemisch aus *cis*- und *trans*-Pinan (**43**, respektive **44**). Da innerhalb des untersuchten Reaktionszeit keine signifikante Abnahme des α -Pinens beobachtet wurde, kann angenommen werden, dass das erhaltenen Gemisch aus *cis*- und *trans*-Pinan ausschliesslich durch Reduktion des β -Pinens zustandekommt. Obwohl zu Beginn der Reaktion wenige Messpunkte zur Verfügung stehen, ist das Abklingen gut ersichtlich.



Schema 5-42 : Hydrierung und Isomerisierung des (-)- β -Pinens



Schema 5-43 : Hydrierung und Isomerisierung des (-)- β -Pinens

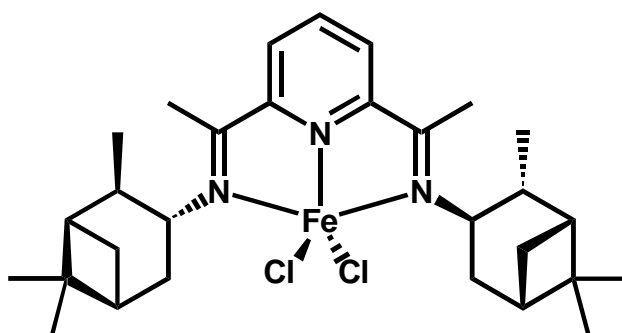
Es ist erstaunlich, dass neben *cis*-Pinan ((-)-**43**) auch *trans*-Pinan ((-)-**44**) erhalten wird, da üblicherweise die raumbeanspruchende, geminale Dimethylgruppe wesentlich dazu beiträgt, dass eine hohe Diastereoselektivität der Reaktion dieser Doppelbindung gewährleistet ist. Der Einfluss raumerfüllender Gruppen am Steuerliganden ist demnach wesentlich geringer als zunächst angenommen.

Ein weiteres wichtiges Merkmal dieser Reaktion ist, dass die Geschwindigkeit der Isomerisierung von (-)- β -Pinen zu (-)- α -Pinen langsamer als die Hydriergeschwindigkeit ist.

Isomerisierung bei der Hydrierung von **24**

Die von BROOKHART entwickelten Ethylenpolymerisationskatalysatoren⁸³ werden durch Aktivierung von Pyridinbisimin-Eisendichloridkomplexen mit modifiziertem Methylaluminoxan (**MMAO**) hergestellt. Dabei handelt es sich um einen dreizähnigen Liganden **10**, welcher mit drei Stickstoffatomen in einer meridionalen Anordnung an das Metall koordiniert.

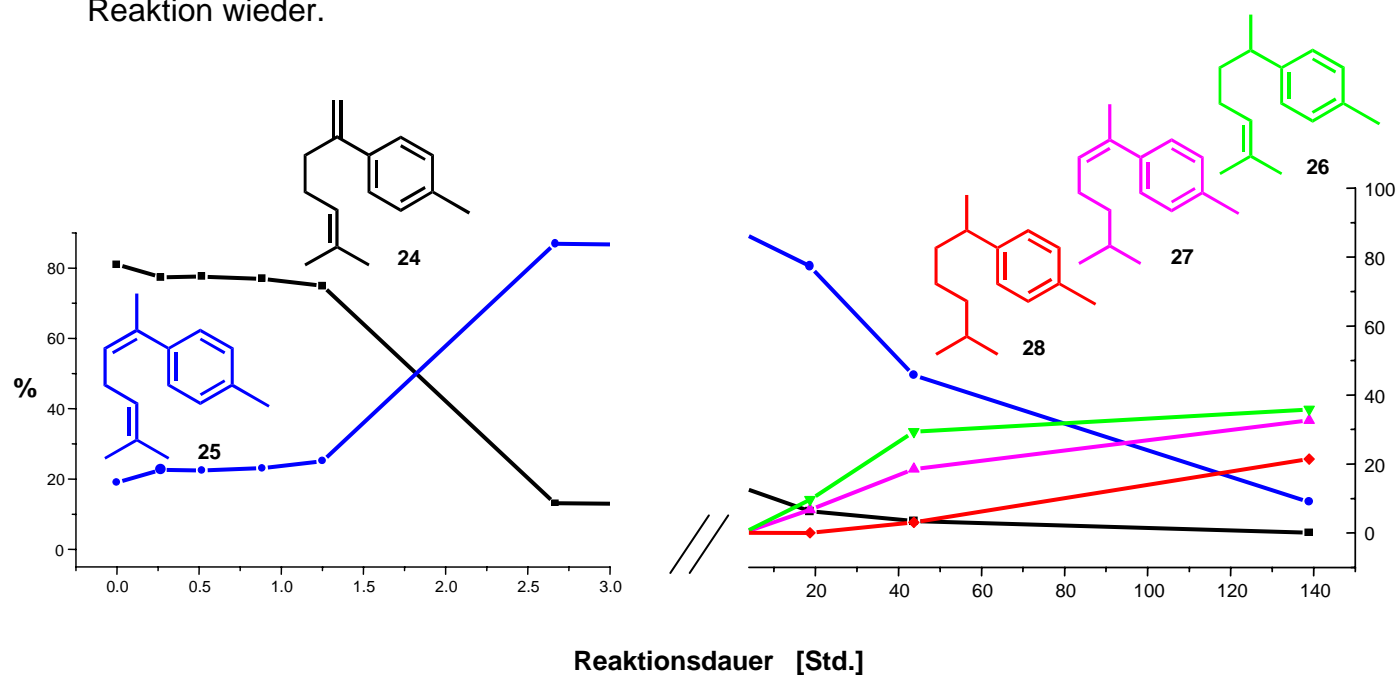
Der nachfolgend dargestellte Eisen(II)komplex¹³⁹ ((**10**)-FeCl₂) eines solchen Liganden wurde nach Aktivierung mit Lithiumaluminiumhydrid in Gegenwart von **NBD** in einer Hydrierung von 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien (**24**) eingesetzt.



Schema 5-44 : Pyridinbisiminkomplex (**10**)-FeCl₂

Die Hydriergeschwindigkeit k_1 (vgl. Schema 5-28) ist aber wesentlich geringer als die Isomerisierungsgeschwindigkeit.

Die nachfolgende graphische Darstellung gibt die Produktverteilung während dieser Reaktion wieder.



Schema 5-45 : Isomerisierung und Hydrierung mit einem Katalysator mit dem Pyridinbisiminligand **10**

Die Hydrierung findet mit wesentlicher Verzögerung statt und das Substrat wird vorerst in einer einigermaßen schnellen Reaktion zum höhersubstituierten Olefin **25** isomerisiert. Dieses spezielle Verhalten kann in Verbindung mit dem dreizähnigen Steuerliganden gebracht werden: Das spezielle Verhalten dieses Katalysatorsystems begründet sich möglicherweise durch den Umstand, dass die drei meridional angeordneten Stickstoffatome eine für die Hydrierung notwendige Geometrie des aktiven Komplexes zunächst verhindern.

Durch diese zusätzlich besetzte Koordinationsstelle am Eisen wird die Reaktivität des Systems stark beeinflusst. In Katalysatoren, welche ausschliesslich Liganden mit zwei Stickstoffatomen enthalten, sind Isomerisierungen weniger bedeutend oder werden gar nicht beobachtet.

Wird ein Katalysator aus einem Ligand hergestellt, welcher neben den beiden Stickstoffatomen noch eine zusätzliche Sauerstoffkoordinationsstelle aufweist, so wird keine Isomerisierung der disubstituierten Substratdoppelbindung beobachtet.

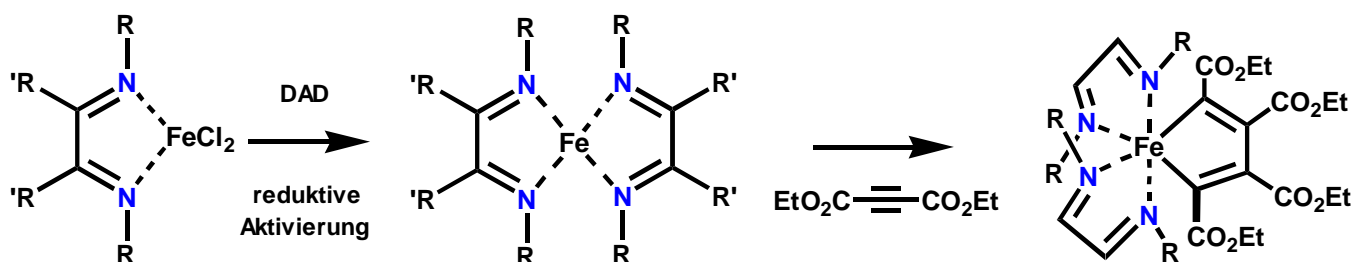
6 Diskussion

Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse werden in diesem Kapitel mit den bereits aus der Literatur bekannten Arbeiten in Zusammenhang gebracht. Ziel dieses Kapitels ist, eine mögliche These über Eisenhydrierkatalysatoren aufzustellen und die dazu benötigten Argumente zu diskutieren.

- Die von tom DIECK⁹⁶, TAKACS⁹⁷, BIANCHINI⁹¹ und BROOKHART⁸³ entwickelten Eisenkatalysatoren sind grundsätzlich ähnlich.
- Ob es sich bei der aktiven Spezies jeweils um eine Eisen(0)spezies oder einen kationischen Eisen(II)komplex handelt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.
- Ein möglicher Mechanismus der Wasserstoffübertragung von Eisen auf das Substrat kann analog den Modellberechnungen von ZIEGLER¹⁰³ für die Ethylenpolymerisation vorgeschlagen werden.

Im folgenden sollen die Erkenntnisse der Arbeiten einzelner Autoren im Hinblick auf diese Thesen untersucht werden.

Tom DIECK beschreibt, dass die Reduktion von Diazadieneisen(II)chloridkomplexe mit Grignardreagentien in Gegenwart von zusätzlichem **DAD**-Ligand bei Raumtemperatur katalytisch inaktive Bis(diazadien)eisen(0)komplexe ergibt.¹⁰⁴ Tom DIECK postuliert für diese Verbindungen eine quasi-tetraedrische Geometrie. Werden Verbindungen dieses Typs mit elektronenarmen Alkinen (Acetylendicarbonsäureester) umgesetzt, so konnte eine oktaedrische Verbindung isoliert werden, in welcher zwei Alkineinheiten verknüpft sind. Diese einkernige Diazaferrolverbindung ist sehr stabil und die Struktur konnte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt werden.



Schema 6-1 : postulierte Strukturen (nach tom DIECK)

Für die katalysierten Reaktionen postuliert tom DIECK Eisen(0)-Komplexe mit einem Diazadiensteuroliganden und mehreren gebundenen Dieneinheiten.⁹⁶ Bestätigende Charakterisierungsversuche fehlen aber in seinen Arbeiten.

Das UV-VIS Spektrum eines frisch aktivierten Katalysators (vgl. Schema 5-9) stimmt gut mit einem von tom DIECK an analogen Verbindungen gemessenen Elektronenspektrum überein.¹⁰⁴ Diese Übereinstimmung ist aber kein Beweis der Richtigkeit der Annahme von tom DIECK, dass es sich um einen $(DAD)_2Fe$ -Komplex handelt. Tom DIECK's gemessene magnetische Momente der aktivierten Komplexe liegen zwischen 2.58 und 3.06 Bohrschen Magnetonen.¹⁰⁴ Somit liegen zwei ungepaarte Elektronen im Grundzustand vor. Tom DIECK interpretiert dies mit einer quasi-tetraedrischen Geometrie des gemessenen Komplexes.

Koordinativ gesättigte Eisen(0)-Komplexe sind jedoch ohne Ausnahme diamagnetisch. Koordinativ ungesättigte Eisen(0)-Komplexe können zwar paramagnetisch sein (wie beispielsweise $Fe(CO)_4$), sind aber in der Regel sehr instabil.

Ein weiteres Argument zur Stärkung seiner Hypothese, dass es sich möglicherweise um Eisen(0)-komplexe handelt, geht aus den Arbeiten von CARBONARO, GRECO und DALL'ASTA¹⁰⁵ hervor: Die Autoren beschreiben durch Eisen(0)komplexe katalysierte Codimerisierungsreaktionen, in welchen Butadien mit Ethylen zu *cis*-1,4-Hexadien reagiert. Als Katalysator wird der Bis(cyclooctatetraen)eisenkomplex eingesetzt. Dieselbe Reaktion wird durch einen *in situ* gebildeten Katalysator aus Eisen(III)chlorid, und Isopropylmagnesiumchlorid ermöglicht.

TAKACS⁹⁷ geht ebenfalls davon aus, dass bei der reduktiven Aktivierung der Eisen(II)salze in Gegenwart von Diazadienliganden Eisen(0)-Spezies erzeugt werden, die für katalytische Umsetzungen verantwortlich sind.

Wie in den Arbeiten von tom DIECK⁹⁶ fehlt auch bei TAKACS⁹⁷ jegliche Art von Charakterisierungsversuchen der aktiven Katalysatoren.

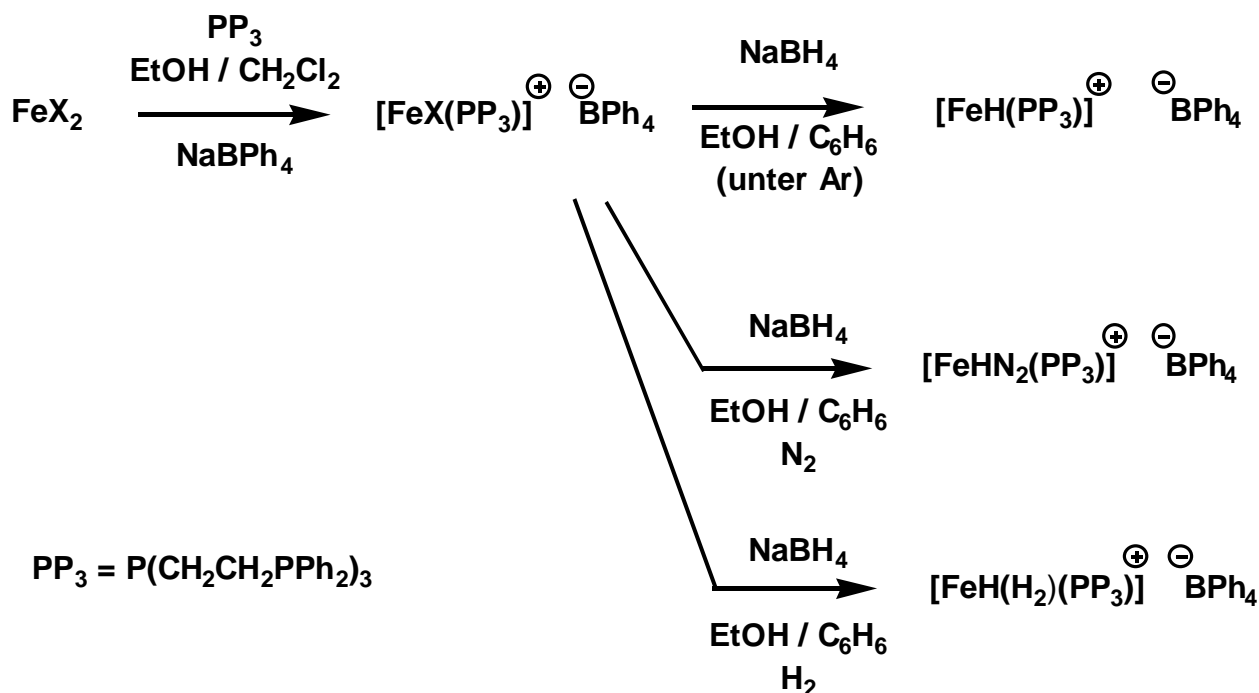
Im Gegensatz zu tom DIECK und TAKACS beschreibt BIANCHINI⁹¹ seine Katalysatoren als Eisen(II)spezies. Somit entsteht der Eindruck, dass es sich um zwei wesentlich verschiedene Systeme handelt, in welchen das Metall formal in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen katalytische Aktivität aufweist.

Die beiden Systeme weisen aber relativ viele Gemeinsamkeiten auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich in beiden Fällen um artverwandte Systeme handelt. Diese Ähnlichkeiten sind sowohl bei der Herstellungsweise wie auch der Reaktivität sichtbar.

Die Eisen-Phosphankatalysatoren von BINACHINI⁹¹ mit tetradentaten, stark basischen Phosphanliganden setzen Alkine nicht mehr zu entsprechenden Dimeren (Butadienderivaten) um, sondern reduzieren unter Wasserstoffatmosphäre terminale Alkine zu terminalen Alkenen.

6.1 Ähnlichkeiten der Herstellungsmethode der aktiven Katalysatoren

Sowohl bei der Herstellung der Katalysatoren von tom DIECK⁹⁶/TAKACS⁹⁷ wie auch der Herstellung des Katalysators von BINACHINI⁹¹ werden ursprünglich Eisen(II) oder Eisen(III)salze eingesetzt und mit starken Reduktionsmittel behandelt. Eine Reduktion zu Fe(0)-Komplexen wäre möglich, wird aber von BINACHINI bei der Herstellung seines Katalysators nicht beobachtet :¹⁰⁶



Schema 6-2 : Herstellung von BINACHINI's Katalysator

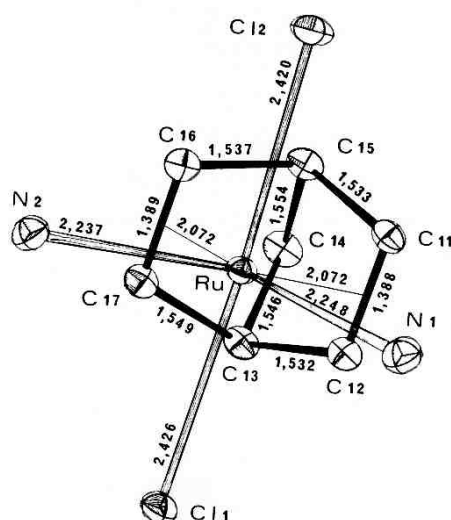
Die Reaktion eines Eisen(II)halogenids mit Natriumtetraphenylborat in Gegenwart eines vierzähligen Phosphanliganden liefert einen kationischen Eisenkomplex, in welchem ein Halogenid abstrahiert wurde. Das verbleibende Halogenid kann durch weitere Reduktion mit Natriumborhydrid durch Hydridsubstitution entfernt werden. Formal ändert sich die Oxidationszahl des Eisens bei diesen beiden Schritten nicht. Erfolgt die Aktivierung unter Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre, so werden entsprechende μ^2 -Stickstoff- oder μ^2 -Wasserstoffkomplexe erhalten. Die Struktur dieser Verbindungen ist bestätigt.¹⁰⁷

Die von tom DIECK postulierten „(DAD)Fe“ – Cyclodimerisierungskatalysatoren werden *in situ* durch reduktive Aktivierung von (DAD)FeCl₂ Komplexen erhalten. Es ist anzunehmen, dass die bereits bei dem Aktivierungsvorgang anwesenden Substrate – konjugierte Diene – intermediär koordinativ ungesättigte Komplexe zu stabilisieren vermögen. Die Frage, ob die Aktivierungsreagentien Ethylmagnesiumbromid oder der Magnesiumtetrahydrofuran-butadienkomplex (**14**) als Reduktionsmittel für Eisen oder als Chloridabstraktoren fungieren, bleibt ungeklärt.

Ein weiterer Hinweis, dass es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um eine Eisen(II)spezies handeln könnte, findet sich durch Vergleich mit einer Arbeit von DIXNEUF¹⁰⁸ an Ruthenium(II)komplexen.

In katalysierten Reaktionen zur Herstellung von Vinylcarbamaten aus Alkinen, Kohlendioxid und sekundären Aminen erwiesen sich Ruthenium(II)komplexe als aktive Katalysatoren, während Ruthenium(0)katalysatoren nur dann eine geringe Aktivität aufweisen, falls sie sich leicht oxidieren lassen. Nebst anderen Katalysatoren erwies sich ein $\text{Ru}(\text{NBD})(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$ Komplex als sehr aktiver Katalysator.

In älteren Arbeiten¹⁰⁹ wurde die Struktur eines vergleichbaren Komplexes durch Einkristallröntgenanalyse bestimmt. Dabei handelt es sich um den $\text{Ru}(\text{NBD})(\text{Pyrimidin})_2\text{Cl}_2$ Komplex. Im untenstehenden Schema ist das Ergebnis der entsprechende Röntgenstrukturanalyse abgebildet.



Schema 6-3 : Struktur eines zweiwertigen $\text{Ru}(\text{NBD})(\text{Pyrimidin})_2\text{Cl}_2$ Komplex nach PANNETIER []

Diese Struktur erscheint aus zwei Gesichtspunkten interessant. Zum einen wird eine Aussage darüber gemacht, in welcher geometrischen Anordnung Norbornadien an ein Metall der Gruppe VIII koordiniert. Zum anderen ist ersichtlich, dass dieser Ruthenium(II)komplex eine quasi oktaedrische Geometrie vorweist, in welcher der Stickstoff-Ruthenium-Stickstoff-Winkel etwas mehr als 95° beträgt und somit die beiden monodentaten Stickstoffliganden *cis*-ständig angeordnet sind. Die beiden Chloridatome sind nahezu *trans*-ständig angeordnet.

Ähnliche Anordnungen der Chloridliganden findet man auch in Strukturanalysen der Pyridinbisimineisen(II)chloridkomplexe von BROOKHART (vgl. Schema 5-41) und des Eisen(II)chloridkomplexes von Bis(2-pyridylmethyl)ethylamin (**11**).¹³⁷

Wie bereits erwähnt (vgl. Kapitel 5.5.3), kann auf den Zusatz von **NBD** verzichtet werden, falls Steuerliganden mit zusätzlichen Sauerstoffkoordinationsstellen eingesetzt werden. Eine mögliche Struktur ergibt sich durch Substitution des in Schema 6-3 vorhandenen Norbornadienliganden durch interne Sauerstoffkoordinationsstellen.

Analog zu dem von BIANCHINI⁹¹ postulierten Mechanismus der katalysierten Reduktion von Alkinen, bleiben während der Umsetzung mindestens drei Koordinationsstellen am Metall durch den Steuerliganden besetzt.

Unter der Voraussetzung einer quasi oktaedrischen Geometrie des Komplexes und der Annahme, dass ein vierzähliger Steuerligand permanent mit mindestens drei Koordinationsstellen an das Metall bindet, bleibt nach der bidentaten Koordination eines zweizähligen Substrates lediglich eine weitere Stelle für die Aufnahme von Wasserstoff durch den Katalysator frei.

Eine Stelle ist für die Koordination von Wasserstoff ausreichend. Damit aber Wasserstoff homolytisch gespalten werden kann, bedarf es einer weiteren freien Koordinationsstelle, welche in diesem Fall nicht vorhanden ist.

Dies wäre eine mögliche Erklärung für die Beobachtung, weshalb Katalysatoren vierzähliger Liganden keine zweizähligen Substrate umsetzen, wohl aber mit einfachen Substraten wie erwartet reagieren.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit vorgestellten Eisenkatalysatoren mit anderen Metallen derselben Übergangsmetallgruppe darf aber nicht zu rasch zu endgültigen Schlüssen verleiten und somit zum Ausschluss eines nullwertigen Systems innerhalb der Diskussion führen, da wie auch im Fall der Eisenkatalysatoren ebenfalls Beispiele nullwertiger Rutheniumkatalysatoren¹¹⁰ für die Norbornadiendimerisierung bekannt sind. Dabei handelt es sich um Komplexe, welche neben zwei koordinierten Molekülen Fumarsäuredimethylester noch einen 1,3,5-Cyclooctatrienliganden tragen.

Ob es sich bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Eisenhydrierkatalysator um einen nullwertigen Eisenkatalysator oder um einen Eisen(II)katalysator handelt, kann somit nicht schlüssig entschieden werden. Diese Frage erschwert sich nicht zuletzt auch durch den Einfluss der Diiminliganden, welche allgemein gute Metall-d-Elektronenakzeptoren sind und somit zumindest partiell das Zentralion positivieren.

6.2 Mögliche Mechanismen der Hydrierkatalysatoren

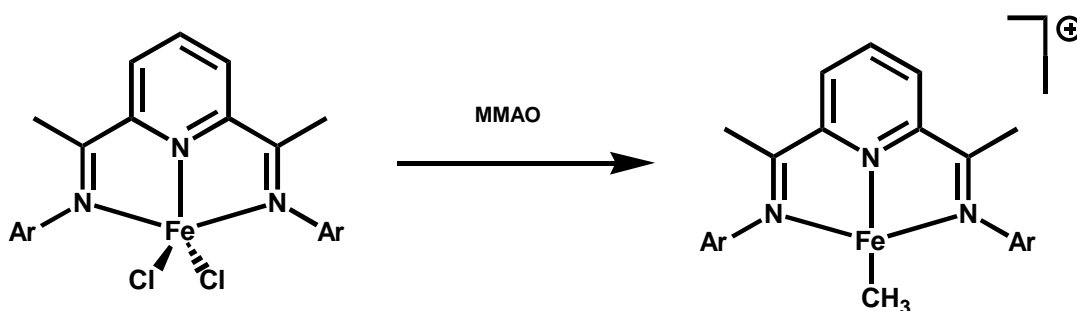
Die zentrale Frage ist, welcher Komplex nach der Reaktion des Präkatalysators mit dem Aktivierungsreagens erhalten wird.

Ausgehend von Resultaten von analogen Palladium- oder Nickelkatalysatoren schliessen ZIEGLER¹⁰³ und GOULD⁸⁶ am BROOKHART-Katalysator, dass es sich beim aktiven Eisenkatalysator um einen kationischen Eisen(II)komplex handelt. Dies obwohl im Fall des Hydrierkatalysators von BIANCHINI⁹¹ ein tetradentater Phosphanligand und im Fall des Ethylenpolymerisationskatalysators von BROOKHART ein tridentater Pyridinbisiminligand mit unterschiedlicher Aktivierung vorliegt.

ZIEGLER¹⁰³ führt in seiner theoretischen Studie Geometrieoptimierungen beteiligter Zwischenstufen bei der Kettenverlängerung (Ethylenpolymerisation) durch. Als Ausgangssituation seiner Rechnungen wählt er einen kationischen Komplex, welcher aber bereits eine Polymerkette mit drei Kohlenstoffeinheiten aufweist.

Im Gegensatz dazu wird in der Arbeit von GOULD⁸⁶ die Anlagerung von Ethylen an den „frisch“ aktivierten Komplex behandelt. GOULD⁸⁶ ist bisher der einzige Autor, welcher damit eine mögliche Struktur für den aktivierten Komplex postuliert.

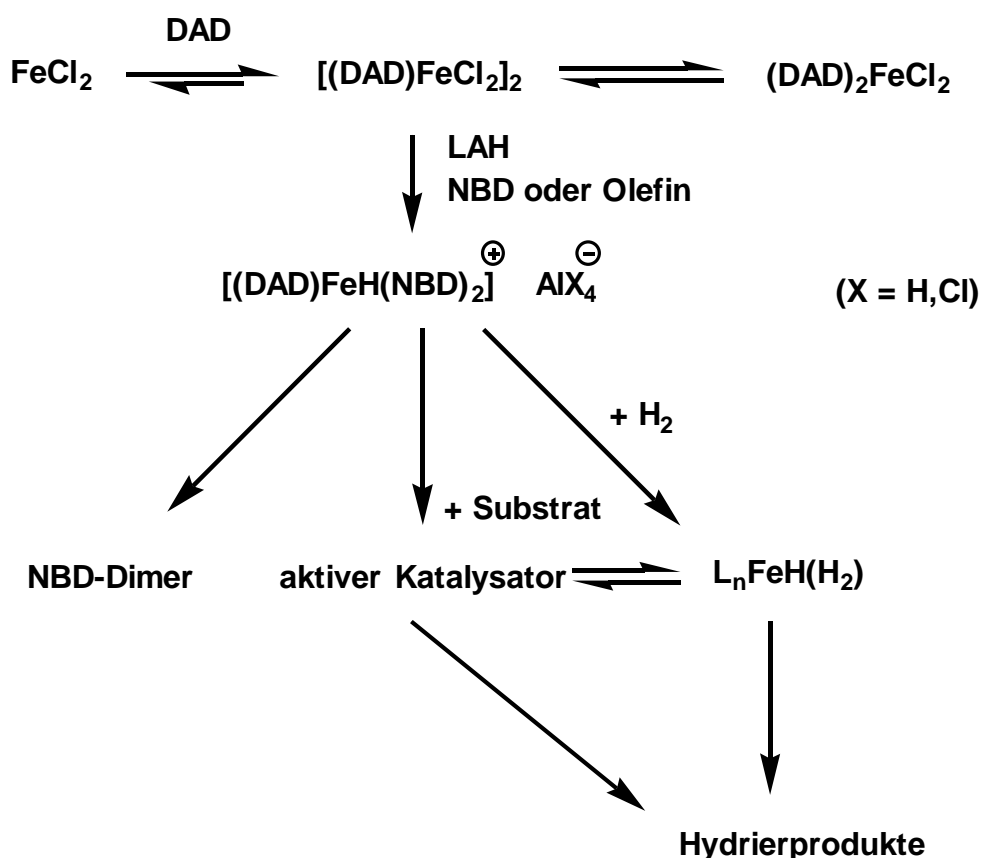
Im nachfolgenden Schema ist dieser Aktivierungsschritt dargestellt.



Schema 6-4 : Aktivierung nach GOULD

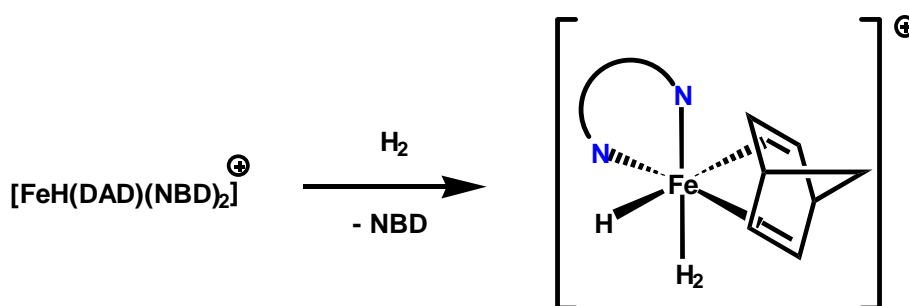
Auch das in Kapitel 5.6.3 diskutierte Eisen-Ligandverhältnis lässt sich gut in dieses Modell einfügen.

Unter Berücksichtigung dieser Möglichkeit erhält man folgendes Bild :



Schema 6-5 : Bildung kationischer Eisendiazadienkatalysatoren

Es ist möglich, dass sich aus den obgenannten Produkten unter Wasserstoffatmosphäre μ^2 -Wasserstoffkomplexe bilden.



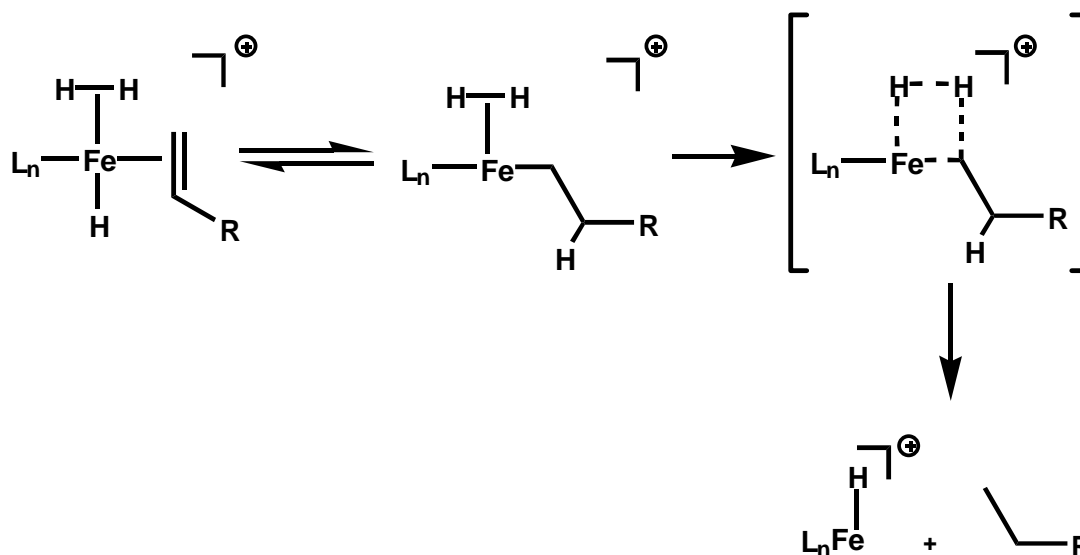
Schema 6-6 : Mögliche Bildung eines Dihydridkomplexes

Aktive Katalysatoren werden auch durch Umsetzung der Präkatalysatorlösung mit Cokatalysatoren, welche keine Hydridendonoren sind, erhalten. Im vorangehenden Modell bedeutet dies, dass entweder Alkylkomplexe analog GOULD oder ZIEGLER gebildet werden oder möglicherweise Monohydrid- oder Dihydridkomplexe erst nach Zugabe des Wasserstoffs entstehen und somit zwischenzeitlich koordinativ ungesättigte Komplexe durch **NBD** gesättigt werden können. Da **NBD** sowohl ein Zweielektronen- wie auch ein Vierelektronenligand sein kann, bleibt offen, wieviele **NBD**-Moleküle an dieser „Stabilisierung“ beteiligt sind.

Die Verwendung von Liganden, welche neben zwei Stickstoffatomen weitere Sauerstoffkoordinationsstellen aufweisen, ermöglichen auf zusätzliche Hilfsliganden zu verzichten. Betrachtet man diese (potentiell) vierzähnigen Liganden, so ist eine Ähnlichkeit mit dem System von BIANCHINI zu erkennen.

Bei der Diskussion der Art der Stabilisierung intermediär auftretender Verbindungen kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich koordinativ ungesättigte Komplexe durch Bildung dimerer oder oligomerer Strukturen stabilisieren können.

BIANCHINI⁹¹ postuliert keinen Mechanismus für die Übertragung des Wasserstoffs vom Metall auf das Alkin. Es ist möglich, dass dieser Schritt - in Analogie zu den Modellrechnungen von ZIEGLER - ähnlich einem Metatheseschritt erfolgt.



Schema 6-7 : Hydridübertragung

Die möglichen Schritte, die im Mechanismus des neuen Hydriersystems dieser Arbeit enthalten sein können, sind aber mit Sicherheit zahlreich, da neben der eigentlichen Hydrierung ebenfalls Begleitreaktionen (Dimerisierung von **NBD** oder Olefinisomerisierungen) auftreten.

Der im vorangehenden Schema behandelte erste Schritt der Wasserstoffübertragung zum σ -Alkylkomplex ist vermutlich reversibel. Dies könnte Olefinisomerisierungen während Hydrierreaktionen erklären.

7 Synthesen

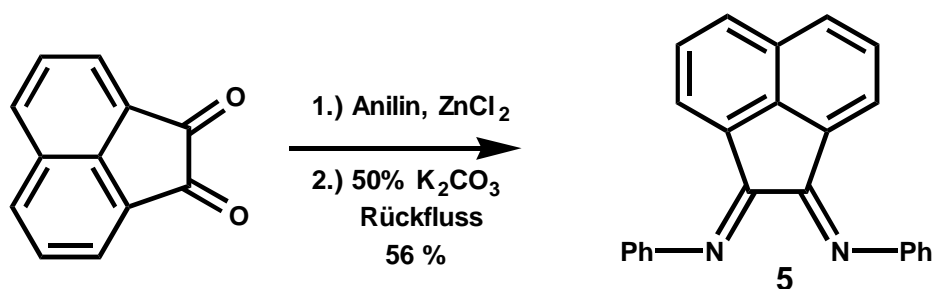
7.1 Ligandsynthesen

Liganden, welche durch Kondensation von unkonjugierten α,β -Diketonen mit einfachen aliphatischen oder aromatischen Aminen hergestellt werden, werden im folgenden unter dem Überbegriff der reinen 1,4-Diaza-1,3-diene (**DAD**) zusammengefasst.

Chirale Vertreter dieser Liganden erhält man entweder durch Kondensation eines chiralen Chinons mit einem chiralen oder achiralen Amin beziehungsweise durch Kondensation eines achiralen Chinons mit einem chiralen Amin. In dieser Arbeit wurden Vertreter aller drei Typen **A**, **B** und **C** (vgl. Schema 5-4) hergestellt.

7.1.1 Acenaphthenchinondiimine

Ein einfacher Vertreter eines achiralen 1,4-Diaza-1,3-dienliganden erhält man durch Zinkchlorid katalysierte Kondensation von Acenaphthenchinon mit Anilin.¹¹¹



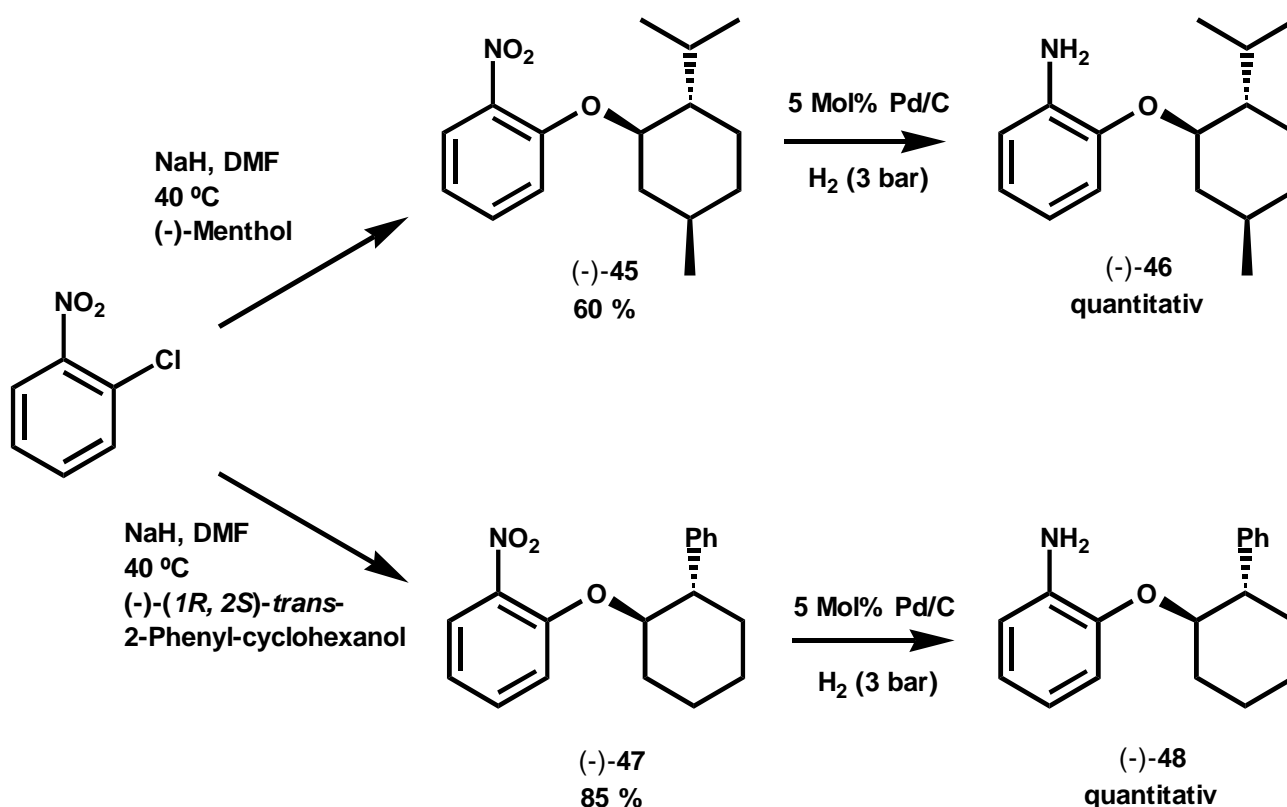
Schema 7-1 : Synthese des Acenaphthenchinondiphenylimin

Die Kondensation von Acenaphthenchinon mit einem chiralen Amin ergibt optisch aktive Vertreter derselben Ligandklasse.

Bei dem chiralen Amin handelt es sich um ein Anilinderivat, in welchem die Chiralität in Form einer chiralen Etherfunktion in *ortho*-Position zum Amin, eingeführt wurde.

Einfache chirale Nitrobenzolderivate werden durch aromatische Substitution von 2-Chlornitrobenzol mit den optisch aktiven Alkoholen (-)-Menthol und (-)-(1*R*, 2*S*)-*trans*-2-Phenylcyclohexanol erhalten. Wird die aromatische Substitution in DMF anstelle von THF durchgeführt, erhöht sich der Umsatz von 13 % auf 60 %. Eine Reaktionstemperatur von maximal 40 °C ergibt die höchsten Ausbeuten.

Die katalysierte Reduktion der Nitrogruppe mit Wasserstoff liefert das entsprechende Anilinderivat. Im nachfolgenden Reaktionsschema ist die Synthese dieser neuen, chiralen Anilinderivate dargestellt.

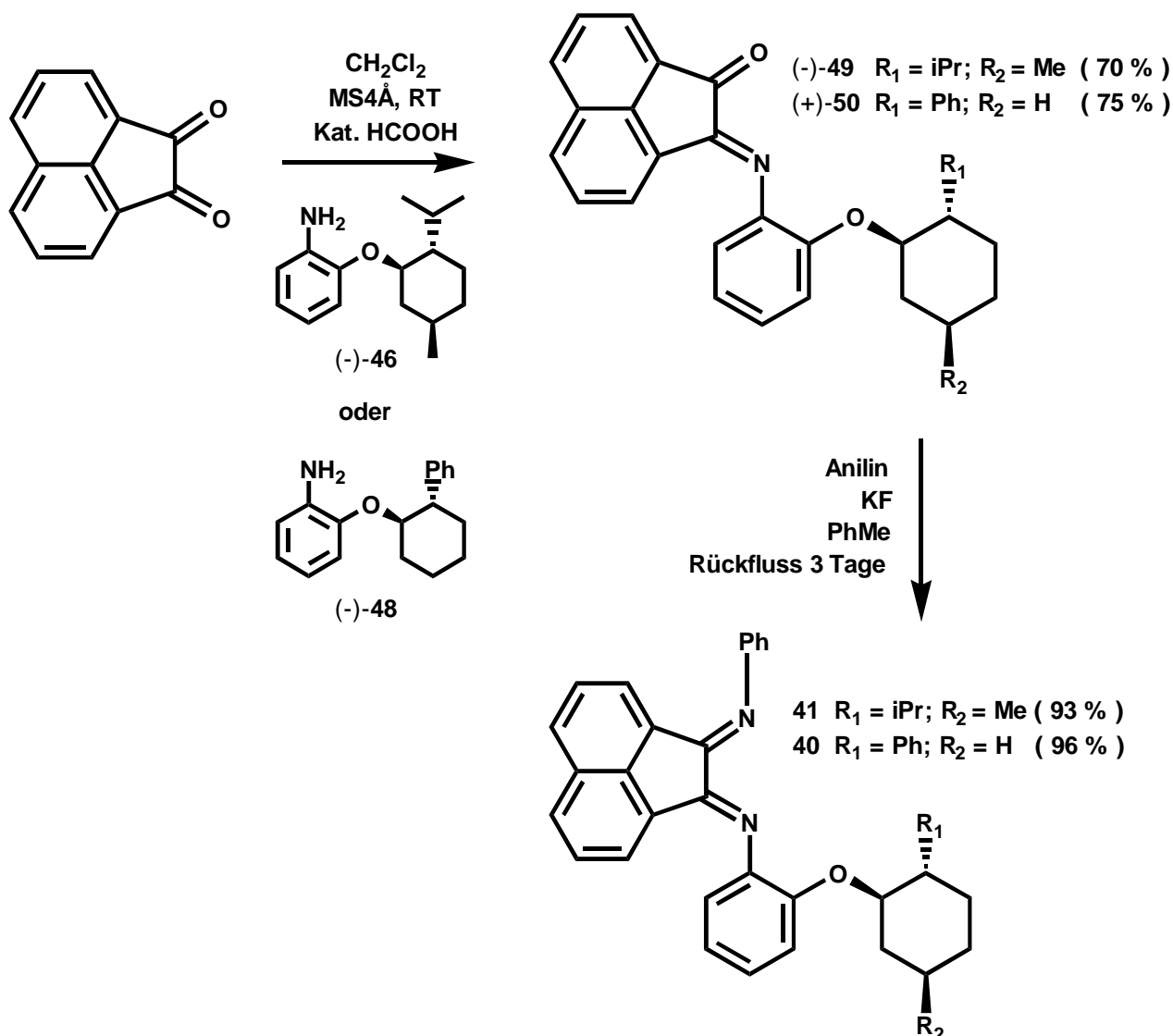


Schema 7-2 : Herstellung chiraler Anilinderivate

Die Kondensation dieser Anilinderivate mit Acenaphthenchinon unter milden Bedingungen führt selektiv zu den entsprechenden Monoiminen.

Die bei der Bildung des Monoimins erfolgreich angewandten klassischen Kondensationsmethoden führten bei der Bildung eines Diimins zu keinem Erfolg. So führte die Zugabe von Titan-tetrachlorid oder ein Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid zu keiner vernünftigen Umsetzung. Als bislang einzigen, erfolgreichen Kondensationskatalysator für diesen Schritt erwies sich Kaliumfluorid.

Eine annähernd vollständige Umsetzung ist deshalb notwendig, da sich das Diimin säulenchromatographisch nur sehr schwer vom Monoimin trennen lässt. Im nachfolgenden Reaktionsschema ist die Synthese dieser chiralen Vertreter der Acenaphthenchinondiimine dargestellt.

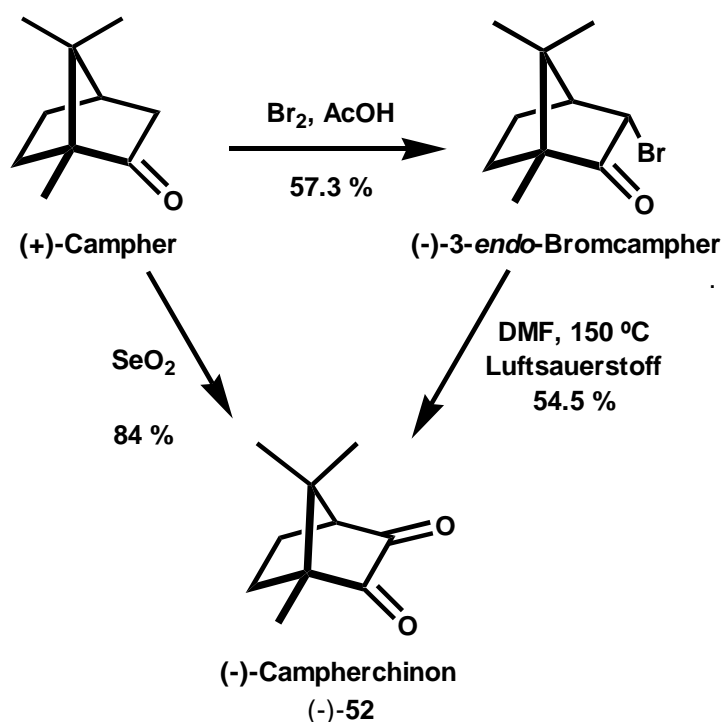


Schema 7-3 : Bildung der chiralen Acenaphthenliganden mit zwei unterschiedlichen Derivaten

Diese Liganden weisen neben den beiden Stickstoffkoordinationsstellen noch eine zusätzliche Sauerstoffkoordinationsstelle auf.

7.1.2 Campherchinondiimine

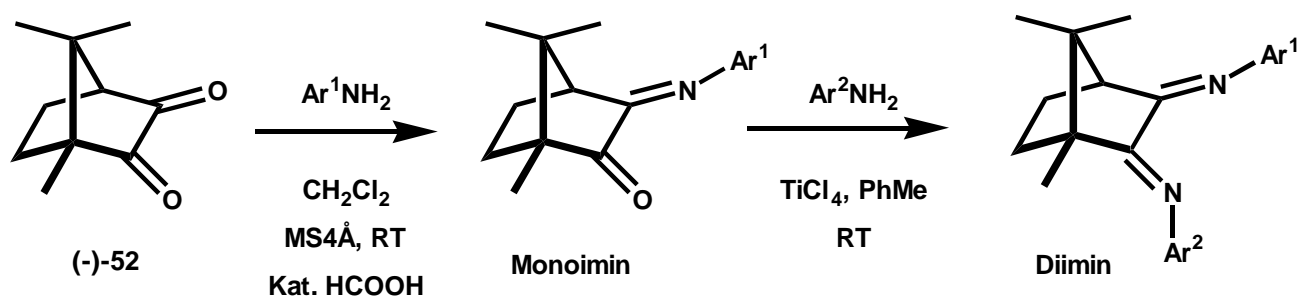
Campherchinondiimine stellen einen weiteren Vertreter der Klasse von optisch aktiven 1,4-Diaza-1,3-dienen dar. Optisch aktives Campherchinon ist zwar kommerziell erhältlich, lässt sich aber wesentlich kostengünstiger durch Oxidation von optisch aktivem (+)-Campher mit Selendioxid in guter Ausbeute erhalten.¹¹² Wegen der Giftigkeit des entstehenden Selens und der schwierigen Abtrennung von nicht umgesetztem (+)-Campher ist eine alternative, zweistufige Herstellung jedoch zu bevorzugen: Die α -Bromierung von (+)-Campher liefert optisch aktiven (-)-3-*endo*-Bromcampher ((-)-51), welches durch Luftpoxidation zu optisch aktivem (-)-Campherchinon ((-)-52) umgesetzt wird.¹¹³ Die Gesamtausbeute dieses Synthesewegs ist deutlich geringer, im Gegenzug kann aber in grösserem Masstab gearbeitet werden.



Schema 7-4 : Synthese von optisch aktivem (-)-Campherchinon ((-)-52)

Campherchinon kann mit verschiedenen Arylaminen kondensiert werden. Die bereits beschriebenen Synthesen^{18,114} solcher Biarylimine haben den grossen Nachteil, dass gleichzeitig zwei identische Aryleinheiten eingeführt werden. Erfolgt die Kondensation indes unter milden Bedingungen, so lässt sich das entsprechende 3-Monoimin mit vollständiger Chemoselektivität erhalten. Die Folgereaktion unter

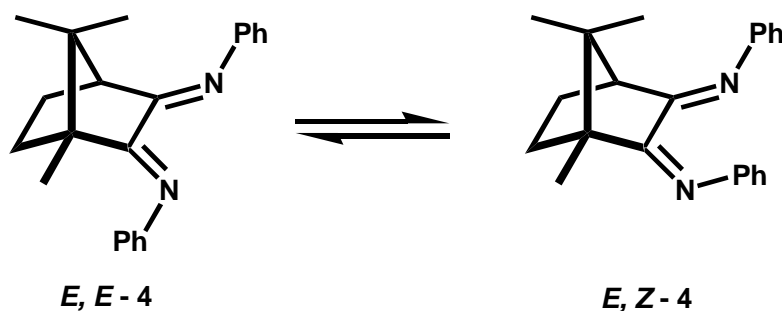
Lewissäureaktivierung der verbleibenden Carbonylfunktion ergibt die entsprechenden Diazadienliganden. Im nachfolgenden Schema sind die Resultate der Synthesen der Zwischenprodukte und der Liganden zusammengefasst.



Verbindung	Ausbeute Monoimin	Ausbeute Diimin
Ar ¹ =Ar ² =Ph	98 %	89.1 %
Ar ¹ =1-Naphthyl Ar ² =Phenyl	75.8 %	80.8 %
Ar ¹ =Ar ² =o-Tolyl	64.1 %	83.6 %
Ar ¹ =1-Naphthyl Ar ² =o-Anisidyl	80 %	79.1 %
Ar ¹ =Ar ² =o-Anisidyl	86.4 %	81 %

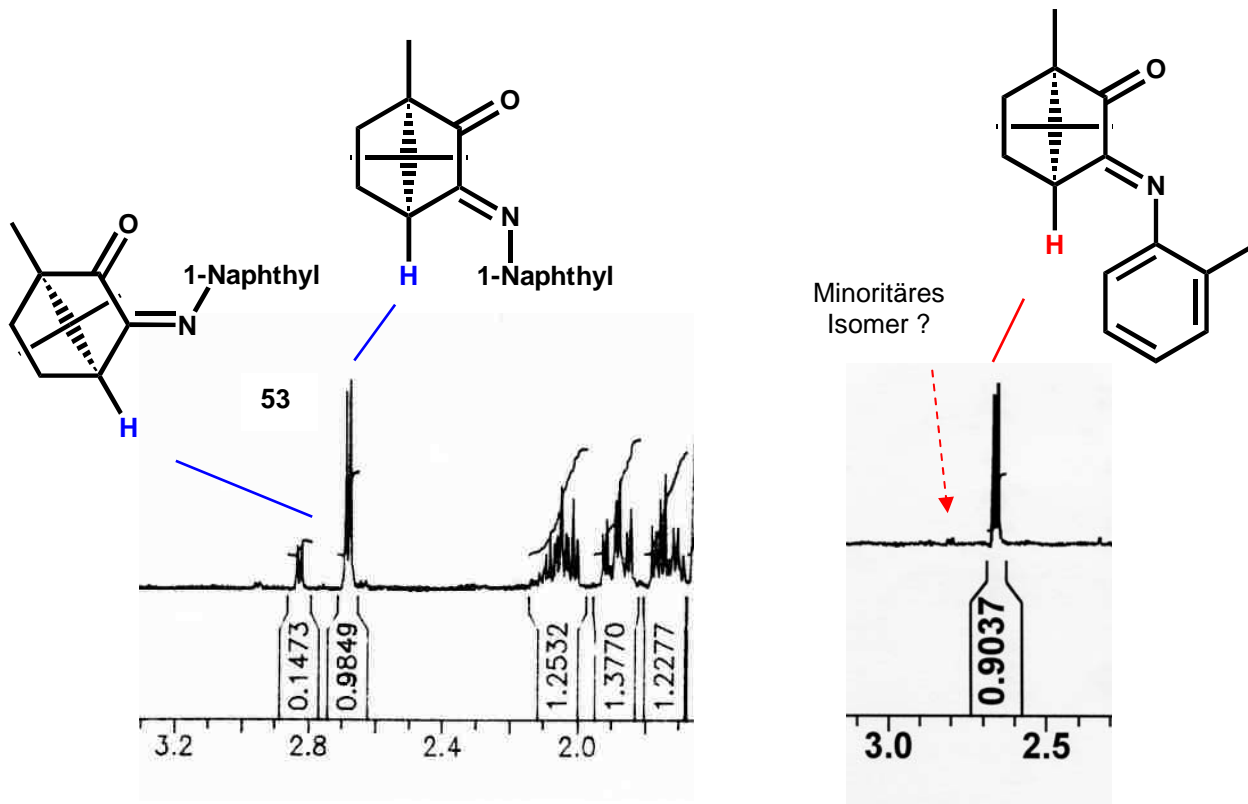
Schema 7-5 : Bildung der Campherchinondiarylimine

Bei der Bildung der Campherchinonmono- und –diimine beobachtet man C=N-Doppelbindungsisomere. ELSEVIER¹¹¹ gibt an, dass dieses Isomerengemisch lösungsmittelabhängig ist. Hauptisomeres von **4** in Chloroform, Methanol, Aceton und Benzol ist das untenstehend dargestellte *E,E*-Isomere. Die beiden Isomeren wandeln sich schnell ineinander um, sind aber innerhalb der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur gut unterscheidbar.



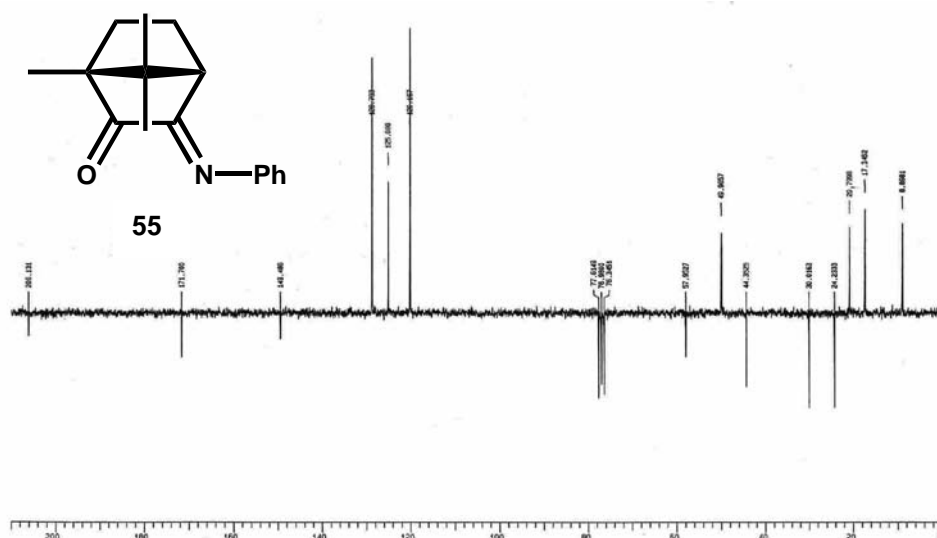
Schema 7-6 : Isomere der Campherchinondiimine

Wird die Grösse des Arylsubstituenten erhöht, so erhöht sich der Anteil, in welchem die C=N-Doppelbindung in Position 3 als Z-Isomer vorliegt. Als Beispiel ist untenstehend ein Ausschnitt aus den ^1H -NMR Spektren des Monoimins **53** im Vergleich zum Monoimin **54** wiedergegeben.



Schema 7-7 : Campherchinon-mono-1-naphthylimin **53** und Campherchinon-mono-toluidinimin **54**

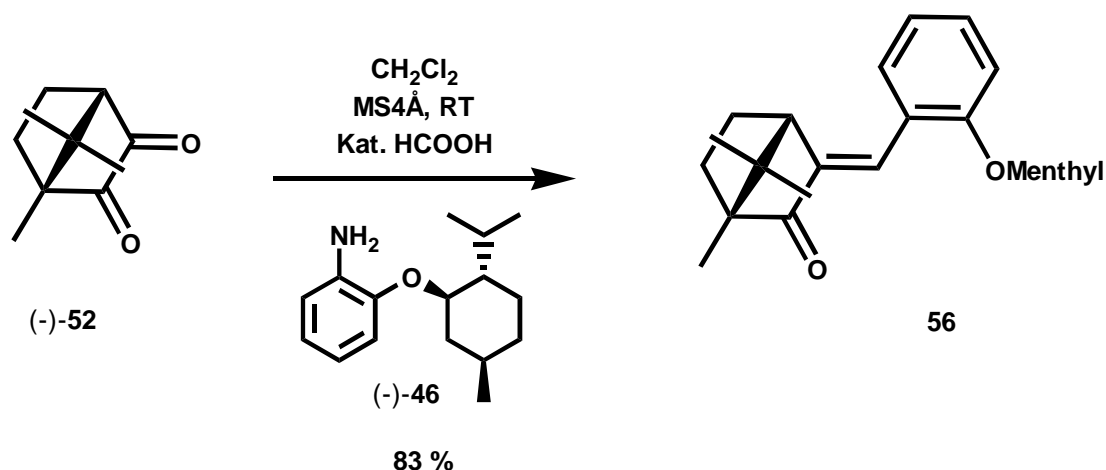
Bei der Bildung des entsprechenden Monoimins **55** wird nur ein Isomer erhalten, wie aus dem untenstehenden ^{13}C -NMR ersichtlich ist.



Schema 7-8 : Campherchinon-mono-phenylimin **55**

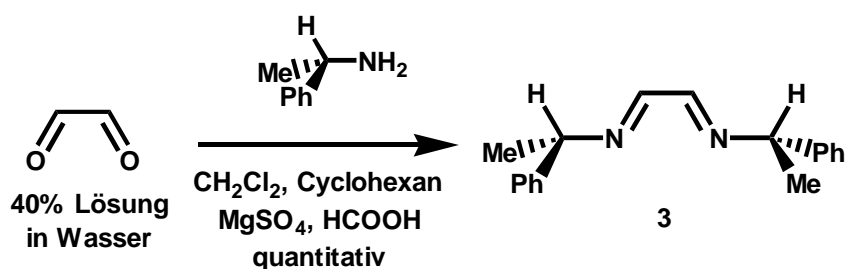
Messungen an Zinkchloridkomplexen von Campherchinondiphenyliminliganden zeigen, dass die komplexierten Liganden als *E,E*-Isomere fixiert werden.¹¹¹

Das nachfolgend dargestellte Monoimin mit einem chiralen Anilinderivat lässt sich ebenfalls in guter Ausbeute erhalten. Umsetzungen der verbleibenden Carbonylfunktion mit Anilin blieben aber bisher erfolglos.



Schema 7-9 : Bildung des chiralen Monoimins **56** aus Campherchinon **(-)-52** und 2-Menthyloxyanilin **(-)-46**

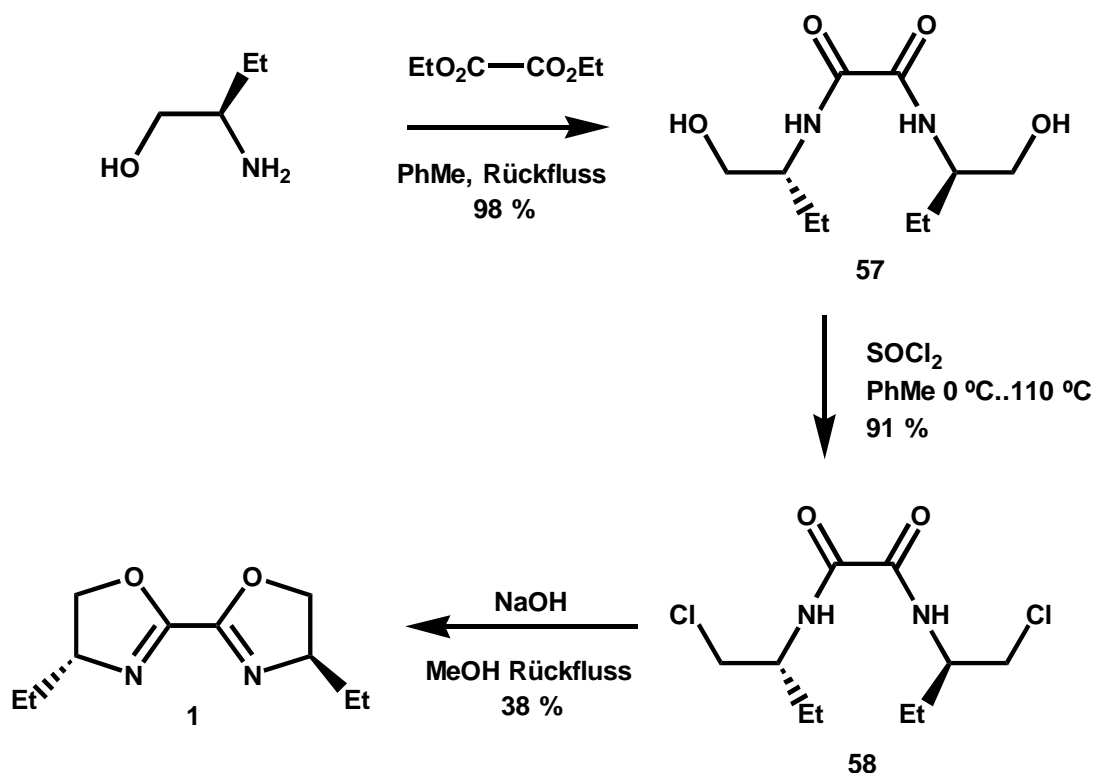
Ein einfacher Vertreter eines reinen und chiralen 1,4-Diaza-1,3-dienes erhält man auch durch Kondensation von optisch aktivem (1*S*)-Phenylethylamin mit wässriger Glyoxallösung.¹¹⁵



Schema 7-10 : Diiminligand **3** des Phenylethylamins mit Glyoxal

7.1.3 Bisoxazolin

Bisoxazoline sind weitere Vertreter der Ligandklasse der 1,4-Diaza-1,3-diene (**DAD**). Oxazoline werden häufig durch Ringschluss von β -Aminoalkoholen hergestellt.¹¹⁶ Chirale β -Aminoalkohole sind durch Reduktion natürlicher Aminosäuren zugänglich und viele solcher Verbindungen sind kommerziell erhältlich. Bei der Synthese der Bisoxazoline werden zwei identische Aminoalkoholeinheiten verknüpft und somit resultieren Liganden mit echter C_2 -Symmetrie. Ein einfacher Vertreter kann ausgehend von 2-Aminobutan-1-ol in drei Stufen erhalten werden.^{116b}



Schema 7-11 : Synthese eines Bisoxazolins **1** nach KARLOVIC^b

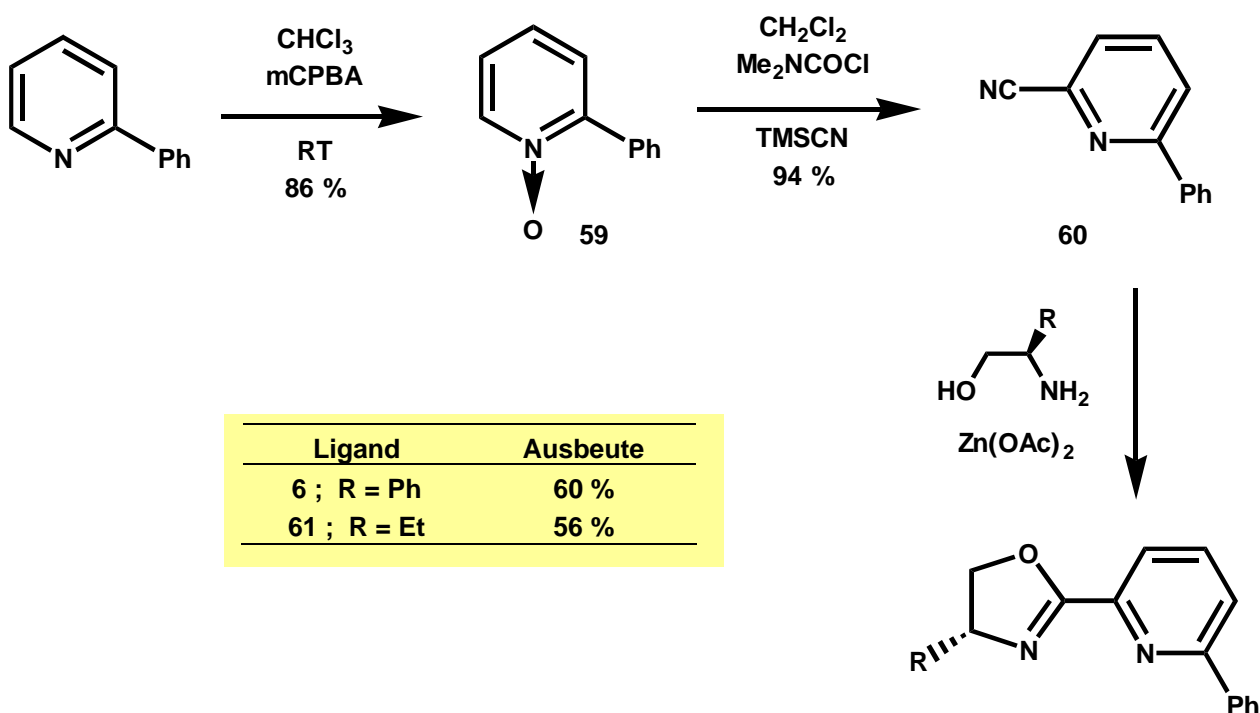
Bisoxazoline wurden bereits erfolgreich in unterschiedlichen Reaktionen als Steuerliganden in Katalysatoren eingesetzt. So sind Beispiele erfolgreicher Anwendungen dieser Steuerliganden in Hydrosilylierungen,^{117,116c} Cyclopropanierungen,¹¹⁸ Wasserstofftransfer-Reaktionen,^{116d} Ringschlussreaktionen von Homoallylalkoholen¹¹⁹ und allylischen Alkylierungen^{120, c} bekannt.

Ein Vorteil dieser Ligandklasse ist, dass die Synthesen vieler Verbindungen bereits beschrieben sind.

7.1.4 Pyridinoxazoline

Pyridinoxazoline lassen sich leicht aus den entsprechend substituierten Pyridin-carbonitrilen durch Kondensation mit einem 1,2-Aminoalkohol herstellen.¹²¹ Da nur einfache Systeme getestet werden sollen, wurden nur Pyridinoxazoline hergestellt, welche ausschliesslich in der Oxazolineinheit ein asymmetrisches Zentrum aufweisen. Der Phenylsubstituent in 6-Position des Pyridins soll verhindern, dass mehr als ein Ligand an Eisen koordiniert.

N-Oxidation von 2-Phenylpyridin und nachfolgende Funktionalisierung des Heteroaromaten **61** in 2-Position liefert in guter Ausbeute 2-Cyano-6-phenylpyridin (**62**). Durch Kondensation dieses Carbonitrils mit chiralen β -Aminoalkoholen unter Zinkacetatkatalyse¹²² bilden sich die optisch aktiven Pyridinoxazolinliganden.

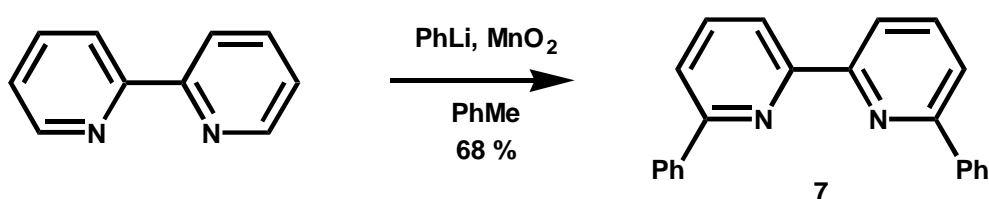


Schema 7-12 : Pyridinoxazolinbildung

7.1.5 Bipyridin

Ein einfaches, geeignetes Bipyridinsystem ist 6,6'-Biphenyl-2,2'-bipyridin **7**. Die beiden Phenylsubstituenten in 6- und 6'-Position sollen verhindern, dass sich katalytisch inertes $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ bildet.

6,6'-Biphenyl-2,2'-bipyridin¹²³ (**7**) erhält man durch nukleophile Addition von Phenyllithium und anschließende Oxidation durch aktiviertes Mangandioxid¹²⁴ unter Rückbildung des Heteroaromaten.

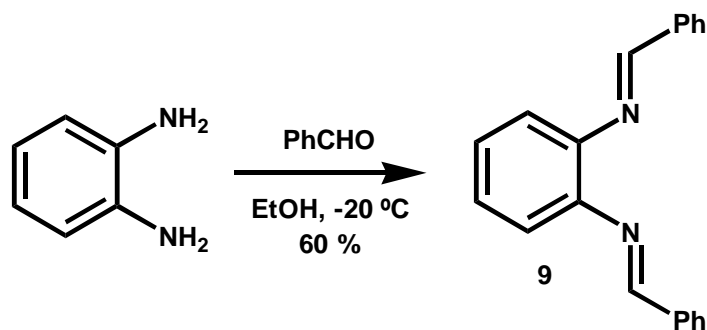


Schema 7-13 : Synthese des Bipyridinderivates

7.1.6 Phenylen-1,2-diimine

Die Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit Carbonylverbindungen ergibt 2,5-Diaza-1,3,5-trienliganden (**DAT**). Die Imin Doppelbindung kann entweder in *E*- oder *Z*-Geometrie gebildet werden. Werden symmetrische Carbonylverbindungen verwendet, entfällt dieses Problem.

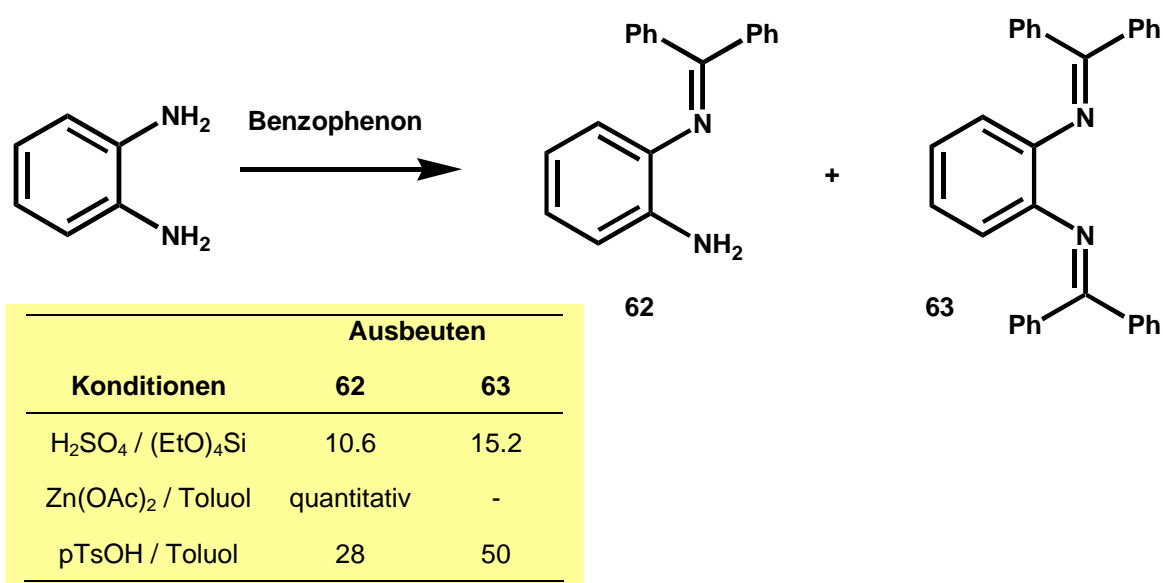
Ein einfacher achiraler Vertreter entsteht durch Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit Benzaldehyd.¹²⁵



Schema 7-14 : Phenylen-1,2-diphenylenaldimin **9**

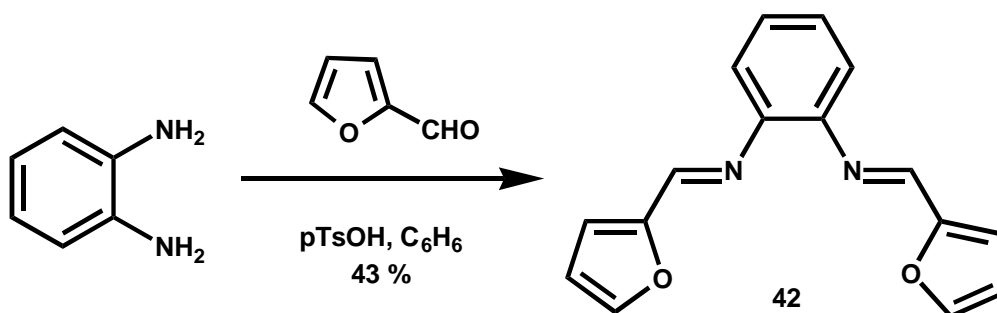
Die Bildung der Aldimine erfolgt rasch und unproblematisch.¹²⁶

Um auch bei der Kondensation entsprechender Ketone mit 1,2-Phenylendiamin gute Ausbeuten zu erhalten, wurden die Kondensationsbedingungen vorerst in der Reaktion mit Benzophenon getestet. Je nach Katalysator wird dabei mehrheitlich das Monokondensationsprodukt **62** oder das Diimin **63** gebildet : Erfolgt die Kondensation unter Säurekatalyse und Zugabe von $\text{Si}(\text{OEt})_4$,¹²⁷ so bildet sich ein Gemisch aus nahezu gleichen Anteilen beider Produkte. Durch Zugabe katalytischer Mengen von Zink(II)salzen wird ausschliesslich das Monoimin **62** gebildet. Durch p-Toluolsulfonsäure katalysierte Reaktionen bilden vorwiegend das Diimin **63**.



Schema 7-15 : Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit Benzophenon

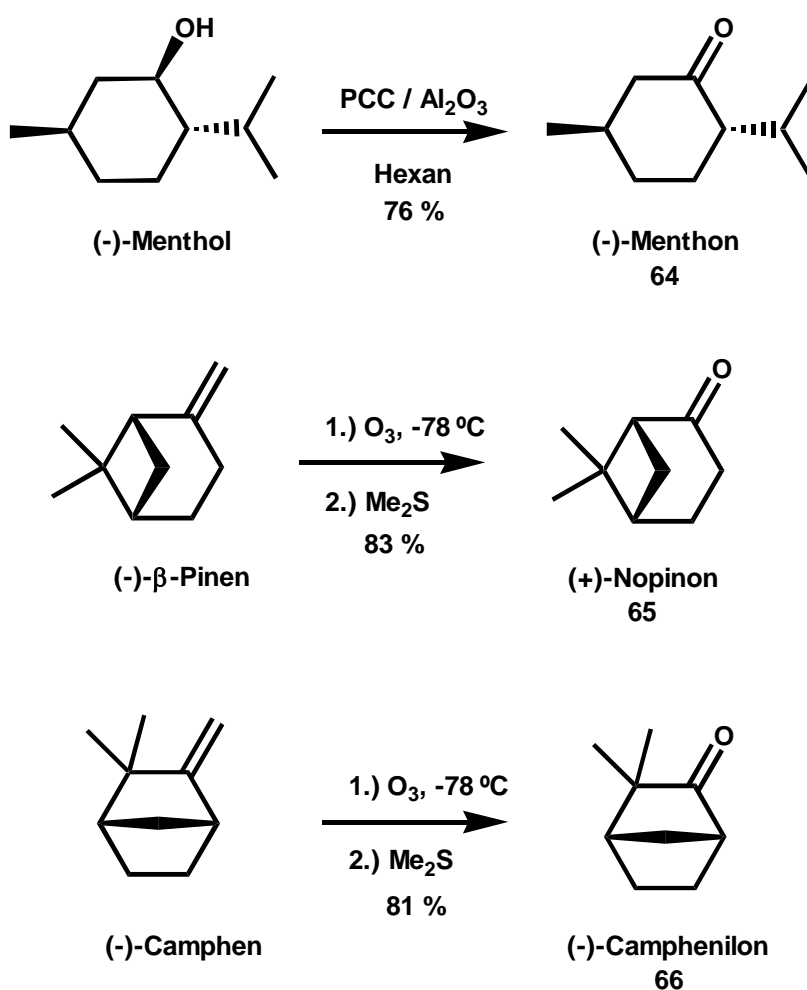
Die Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit Furfurylaldehyd liefert einen vierzähligen achiralen 1,2-Phenylendiiminliganden **42**.¹²⁸



Schema 7-16 : Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit Furfurylaldehyd

Chirale 1,2-Phenylendiimine lassen sich durch Kondensation von 1,2-Phenyldiamin mit chiralen Carbonylverbindungen erhalten.

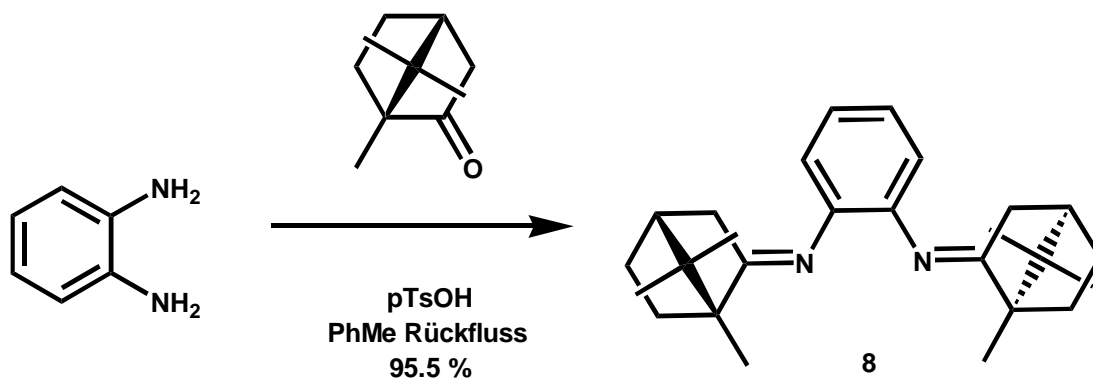
Eine gute Quelle optisch aktiver Carbonylverbindungen sind Terpene und deren Derivate. (+)-Campher und (-)-Verbenon sind käuflich. (-)-Menthon (**64**) ist durch Oxidation von (-)-Menthol in guter Ausbeute einfach zugänglich.¹²⁹ (+)-Nopinon¹³⁰ (**65**) und (-)-Camphenilon¹³¹ (**66**) sind Produkte der Ozonolyse von (-)- β -Pinen respektive von (-)-(1*S*)-Camphen und können ebenfalls in grösseren Mengen hergestellt werden. Im nachfolgenden Schema sind die Synthesen dieser chiralen Carbonylverbindungen dargestellt.



Schema 7-17 : Synthese chiraler Carbonylverbindungen

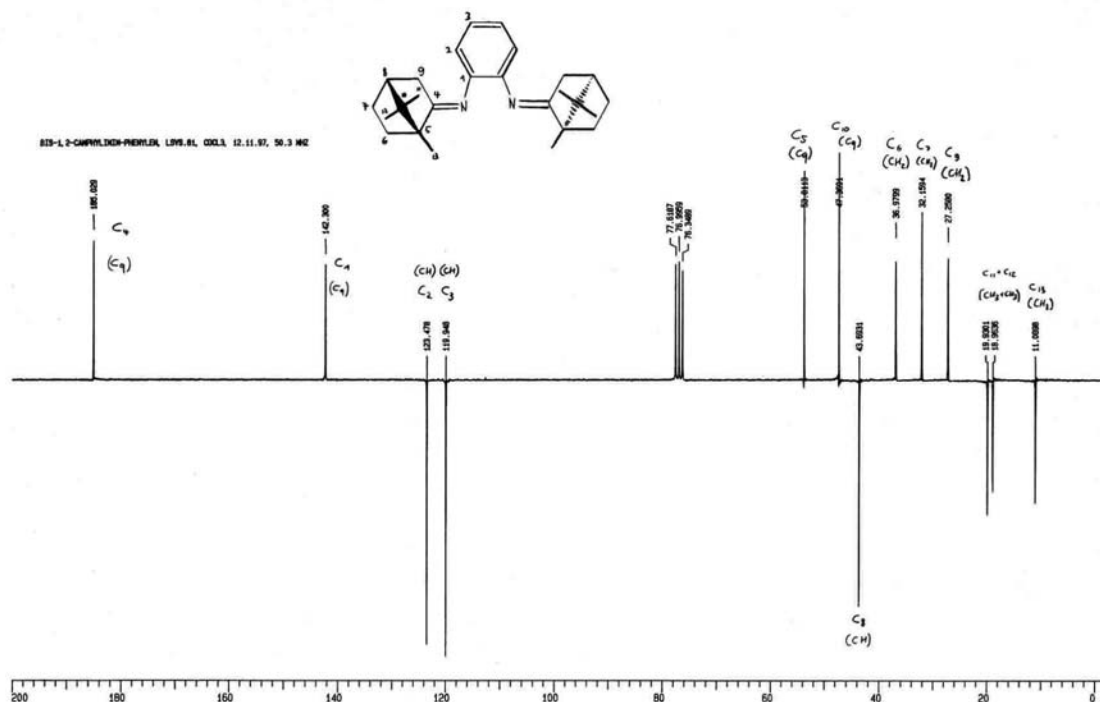
Werden chirale Carbonylverbindungen mit 1,2-Phenyldiamin umgesetzt, besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass drei unterschiedliche Isomere (*EE*, *EZ* und *ZZ*) gebildet werden.

Die Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit (+)-Nopinon (**65**), (-)-Menthon (**64**), (-)-Verbenon und (-)-Camphenilon (**66**) liefert Gemische aller möglichen Doppelbindungsisomeren und in den entsprechenden ^1H -NMR Spektren sind im Bereich von 0.5 – 1.1 ppm jeweils eine Vielzahl unterschiedlicher Methylgruppen ersichtlich. Alle Versuche der Auftrennung dieser Diimingemische blieben erfolglos. Bei der Kondensation von 1,2-Phenylendiamin mit (+)-Campher wird erstaunlicherweise ein einziges Isomer (**8**) gebildet.



Schema 7-18 : Phenylen-1,2-dicamphylimin (**8**)

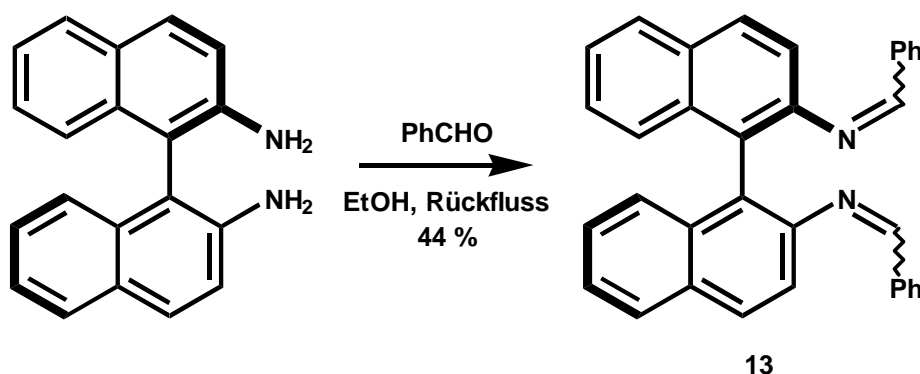
Das untenstehend abgebildete ^{13}C -NMR-Spektrum (APT-Technik) belegt, dass es sich um eine isomerenreine Verbindung handelt.



Schema 7-19 : ^{13}C -NMR-Spektrum (APT) von 1,2-Phenyldicamphylimin (**8**)

7.1.7 Weitere Systeme

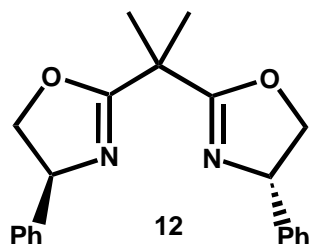
Neben den bereits erwähnten 1,4-Diaza-1,3-dien- und 2,5-Diaza-1,3,5-trienliganden wurden noch weitere Ligandsysteme untersucht. Da sich Liganden mit axialer Chiralität in vielen homogenen asymmetrischen Katalysatoren bestens bewährt haben ist der nachfolgend dargestellte Binaphthyldialdiminligand (**13**) ein sicherlich interessanter Ligand. Dieser Ligand kann durch Kondensation von *R*-(+)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin mit Benzaldehyd erhalten werden.¹³²



Schema 7-20 : Kondensation von Benzaldehyd mit *R*-(+)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin

Dieser Ligand weist ebenfalls ein konjugiertes System auf. Es handelt sich formal um ein 2,7-Diaza-1,3,5,7-tetraensystem. Das System unterscheidet sich wesentlich von den bisher diskutierten Liganden. Die bisher diskutierten Liganden haben alle gemeinsam, dass durch Koordination eines Metalls an die Stickstoffatome Fünfringchelate gebildet werden. Koordinieren beide Stickstoffatome im Binaphthyligand **13** an ein Metall, so liegt ein verdrilltes Siebenringchelate vor. Die Aldimindoppelbindungen in **8** können sowohl in *E*- als auch in *Z*-Geometrie gebildet werden. Ein ¹³C-NMR Spektrum belegt, dass aber ausschliesslich ein Isomer gebildet wird.

Das nachfolgend dargestellte Bisoxazolin **12** ist ein Beispiel eines nichtkonjugierten Liganden. Dieser Ligand ist käuflich und wird erfolgreich in allylischen Alkylierungen,¹²⁰ Cyclopropanierungen,^{116d,116f} Hydrosilylierungen,¹³³ Ringschlussreaktionen von Homoallylalkoholen,¹¹⁹ Diels-Alder Reaktionen¹³⁴ und Azirinbildungen aus Olefinen¹³⁵ eingesetzt.



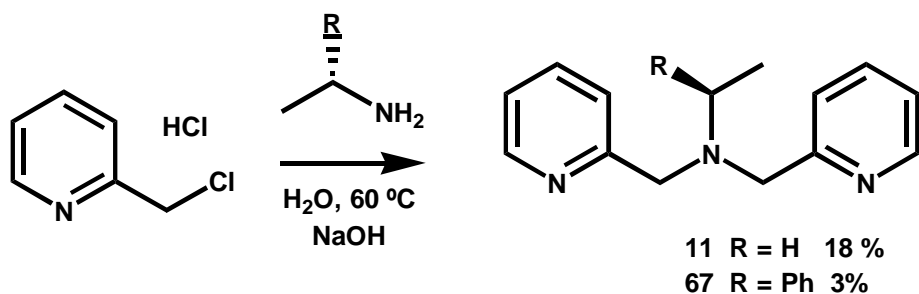
Schema 7-21 : Nicht-konjugiertes Bisoxazolin

Dieser Ligand unterscheidet sich von den bisher diskutierten Liganden nicht nur durch fehlende Konjugation der Stickstoffatome, sondern auch durch das Sechsringchelate bei der Koordination eines Metalls. TAKACS^{97a} konnte ähnliche Steuerliganden (CH_2Ph anstelle von Ph) in Carbocyclisierungen erfolgreich einsetzen.

Das bekannte *N,N*-Bis(2-pyridinylmethyl)ethylamin¹³⁶ (bpea) (**11**) ist ein weiterer nichtkonjugierter Ligand. Im Unterschied zu den bisher diskutierten Verbindungen, weist dieser tridentate Ligand ein basisches Stickstoffatom auf. Strukturen entsprechender Eisen(II)chloridkomplexe von **11** sind durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt worden.¹³⁷

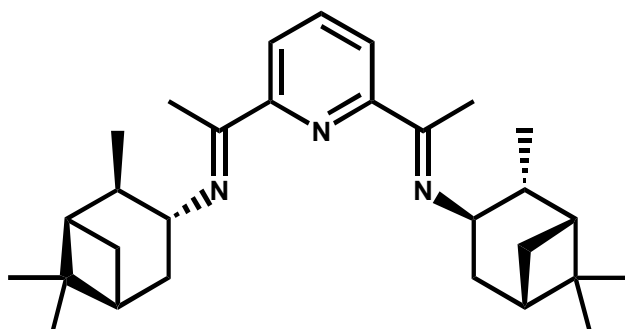
Die Synthese ausgehend von Picolylchlorid-Hydrochlorid und Ethylamin liefert den Liganden **11** lediglich in geringer Ausbeute.¹³⁸ Ein chiraler Vertreter dieser Ligandklasse kann durch Kondensation von Phenylethylamin mit Picolylchlorid-Hydrochlorid hergestellt werden. Die Ausbeuten von **67** sind aber äusserst schlecht.

Im nachfolgenden Schema ist die Synthese dieser tridentaten Liganden dargestellt.



Schema 7-22 : blea 11 und chiraler Vertreter 67

Die von BROOKHART⁸³ in Ethylenpolymerisationskatalysatoren eingesetzten Pyridinbisiminliganden können durch Kondensation von 2,6-Diacetylpyridin mit entsprechenden Diaryl- oder Dialkylaminen erhalten werden. In dieser Arbeit wurde der nachfolgend dargestellte Ligand **10** eingesetzt.



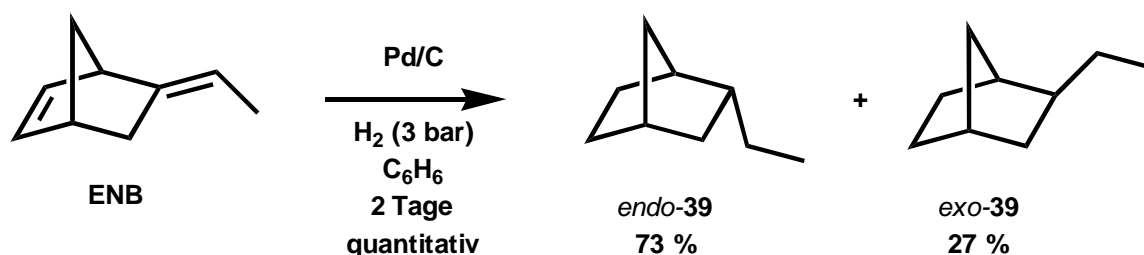
Schema 7-23 : Pyridinbisiminligand **10**

Dieser Ligand wurde uns für den Hydrierungsversuch zur Verfügung gestellt.¹³⁹

7.2 Substratsynthesen

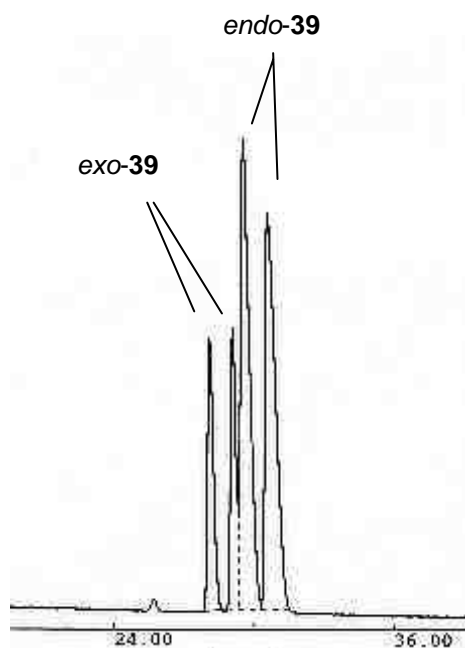
7.2.1 Einfache Testsubstrate

Ein einfaches Testsubstrat, welches sowohl eine 1,2-disubstituierte, cyclische Doppelbindung als auch eine dreifachsubstituierte, acyclische Doppelbindung enthält, ist 5-Ethyliden-2-norbornen (**ENB**). Im kommerziellen Produkt liegt ein 3 : 1 Gemisch beider Doppelbindungsisomeren *E*-**37** und *Z*-**37** vor. Das *E*-Isomer ist Hauptkomponente. Ein Referenzprodukt des vollständig reduzierten 2-Ethylnorbornan erhält man durch heterogene Hydrierung von *E/Z*-Ethyliden-2-norbornen mit Palladium auf Aktivkohle. Diese Reaktion liefert ein Produktgemisch aus 73% *endo*-2-Ethylnorbornan (*endo*-**39**) und 27% *exo*-2-Ethylnorbornan (*exo*-**39**). Die *endo/exo*-Zuordnung erfolgt durch Literaturvergleich der ^{13}C -NMR Daten.¹⁴⁰



Schema 7-24 : Hydrierung von ENB mit Pd/C

Chirale Gaschromatographie liefert das nachfolgende Referenzchromatogramm.

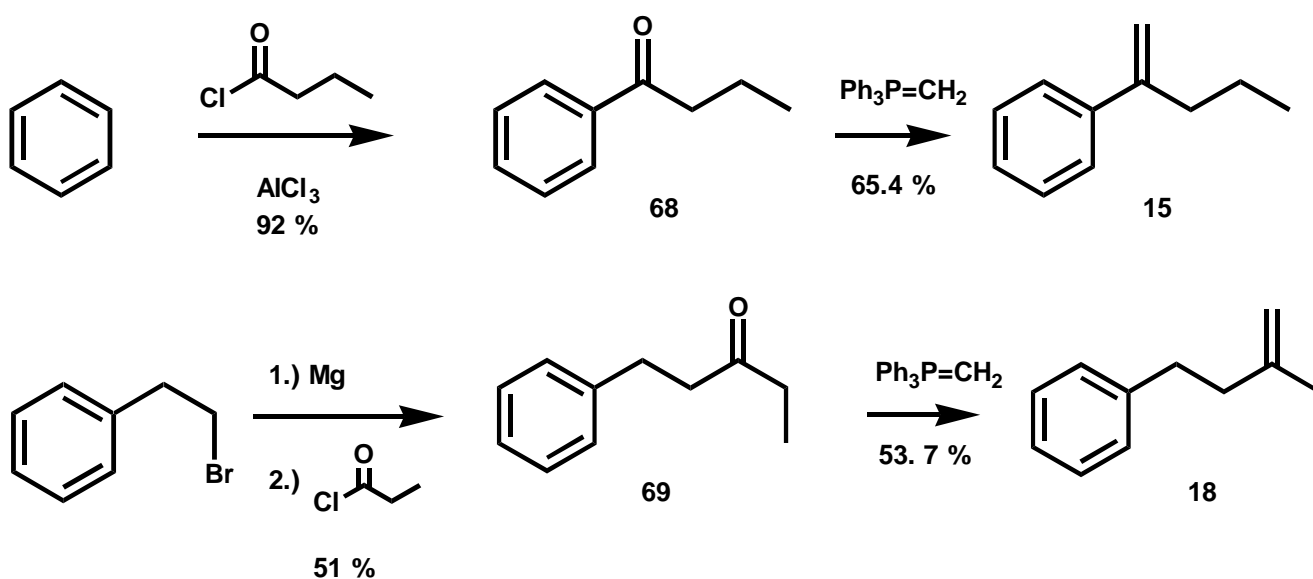


Schema 7-25 : Chirales Referenzchromatogramm von racemischem *endo/exo*-Ethylnorbornan (**39**)

Mit Ausnahme der Stereozuordnung der einzelnen Isomeren sind somit alle analytisch relevanten Daten dieses einfachen Testsubstrates erschlossen. Soll untersucht werden, ob ebenfalls acyclische, 1,2-disubstituierte Olefine umgesetzt werden, können beispielsweise β -Alkylstyrolerivate als Substrate eingesetzt werden. β -Methylstyrol polymerisiert aber in Abwesenheit von Radikalfängern sehr rasch. Eine günstige Alternative ist Anethol. Die zusätzliche Methoxyfunktion am Aromaten sollte die Hydrierung der Doppelbindung nicht wesentlich beeinflussen.

7.2.2 Prochirale Testsubstrate

Um festzustellen, ob die optisch aktiven Steuerliganden Chiralität induzieren, müssen prochirale Olefine als Substrate in den Hydrierungen eingesetzt werden. Ein solches Substrat weist eine Doppelbindung mit mindestens zwei unterschiedlichen Substituenten an einem der beiden Olefin-Kohlenstoff-Atome auf. Ein einfacher Vertreter eines 1,1-disubstituierten Olefins ist 2-Phenylpenten (**15**). 2-Phenylpenten (**15**) kann durch Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol mit Buttersäurechlorid und anschließender Wittig-Reaktion von **68** mit Trisphenylmethylphosphoniumylid erhalten werden. Ein weites 1,1-disubstituiertes Testsubstrat ist 2-Ethyl-4-phenylbuten (**18**). Dieses Produkt kann durch Kopplung von Phenetylmagnesiumbromid mit Propionsäurechlorid und nachfolgender Wittigreaktion der erhaltenen Carbonylverbindung **69** hergestellt werden.¹⁴¹ Im nachfolgenden Schema sind die Synthesen dieser beiden prochiralen Testsubstrate dargestellt.

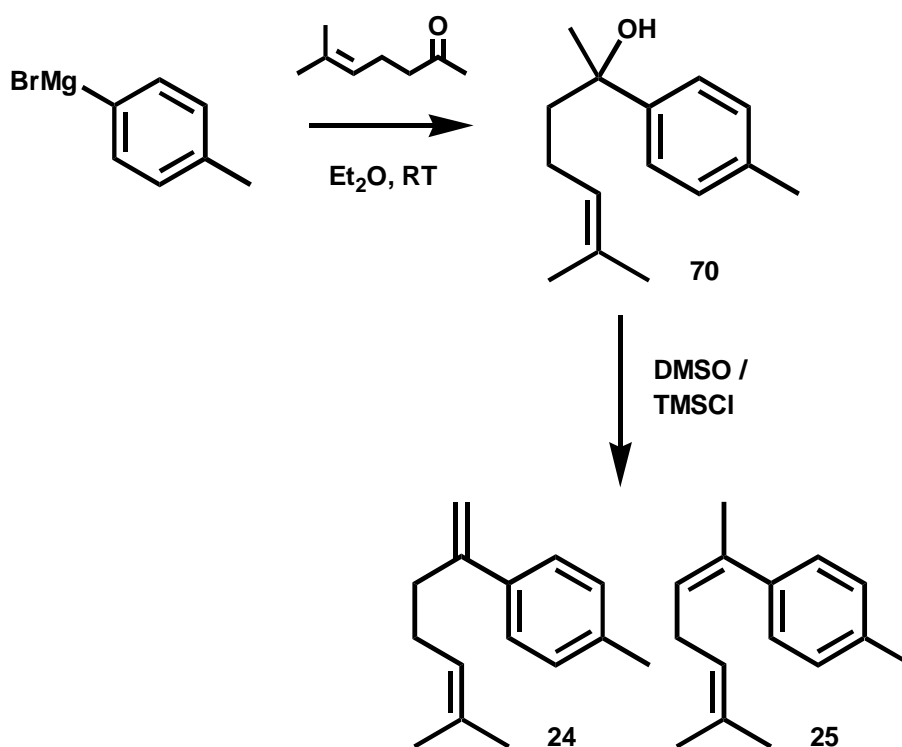


Schema 7-26 : Synthese von 2-Phenylpenten (**15**) und 2-Ethyl-4-phenylbuten (**18**)

Beide Substrate weisen eine prochirale, 1,1-disubstituierte Doppelbindung auf. Soll untersucht werden, ob Chiralität auch bei entsprechenden dreifachsubstituierten Testsubstraten induziert wird, so kann beispielsweise Geraniol oder der entsprechende Methyl- oder Benzylether eingesetzt werden. Ein weiteres dreifachsubstituiertes Olefin ist α,β -Dimethylstyrol. Bei der Wittigreaktion von Acetophenon mit Tris(phenylethyl)phosphoniumylid erhält man aber ein Gemisch beider Doppelbindungsisomeren.

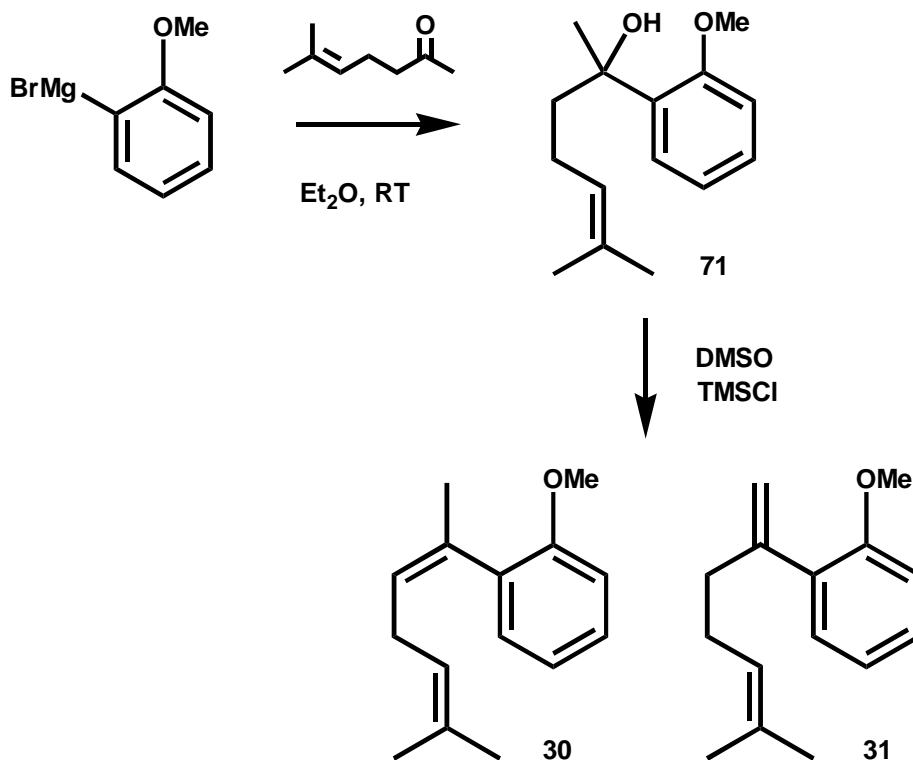
7.2.3 Prochirale Substrate mit zwei unterschiedlich substituierten Doppelbindungen

Ein prochirales Substrat mit zwei unterschiedlich substituierten Doppelbindungen ist 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-1,5-dien (**24**). Die Synthese liefert ein Gemisch aus zwei Doppelbindungsisomeren, das minoritäre Isomere 6-Methyl-2(4-methylphenyl)-hepta-2,5-dien (**25**) lässt sich aber mit mässigem Aufwand destillativ abtrennen. Bei der regioselektiven Hydrierung der disubstituierten Doppelbindung entsteht α -Curcumen (**26**). Durch Grignardreaktion von p-Tolylmagnesiumbromid mit 6-Methyl-2-heptanon erhält man ein racemisches Carbinol **70**,¹⁴² welches sich mit einem aus Trimethylsilylchlorid und DMSO hergestellten Katalysator¹⁴³ zum Gemisch beider Diene eliminieren lässt.



Schema 7-27 : Synthese der Curcumenvorläufer **24** und **25**

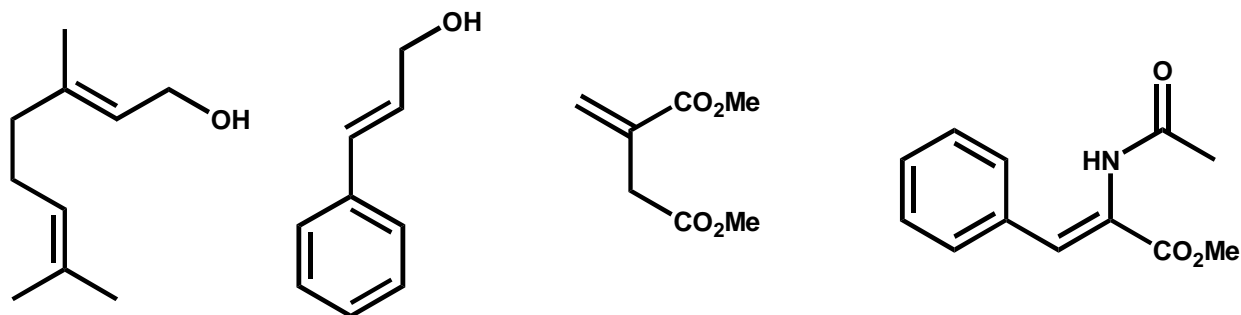
Ein weiteres Substrat mit demselben Doppelbindungsmuster, aber einer zusätzlichen Etherfunktion, erhält man in Analogie. Die Eliminierung liefert auch hier ein 2 : 1 Gemisch beider möglichen Isomere. Das gewünschte 1,5-Dienisomere **31** ist aber in dieser Synthese minoritär.



Schema 7-28 : Synthese der Desmethylcurcuphenolvorläufer **30** und **31**

7.2.4 Funktionalisierte Substrate

Geraniol, Zimtalkohol, Itaconsäure, Acetamidozimtsäure und die entsprechenden (Di)ester sind Testsubstrate, welche eingesetzt werden, falls untersucht werden soll, welche funktionellen Gruppen toleriert werden.



Schema 7-29 : Geraniol, Zimtalkohol, Itaconsäuredimethylester, Acetamidozimtsäure

III Experimenteller Teil

Allgemeines

Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Standardmethoden getrocknet und destilliert eingesetzt. THF, Ether, Hexan und Pentan wurden frisch über Na/Benzophenon unter Stickstoff getrocknet und destilliert. Dichlormethan und Chloroform wurden über Phosphorpentoxid unter Stickstoff getrocknet und destilliert. Toluol und Benzol wurden über Natrium unter Stickstoffatmosphäre getrocknet und destilliert. Mit Ausnahme der säulenchromatographischen Trennungen wurden alle Synthesen unter Argon oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde Silikagel von den Firmen *Merck (Kieselgel 60, 70 – 230 mesh ASTM, Merck Nr. 7734 oder Kieselgel 60, 230 – 400 mesh ASTM, Merck Nr. 9385)* und *Macherey-Nagel (Kieselgel 60, 70 - 230 mesh)* eingesetzt. Dünnschichtchromatographische Trennungen erfolgten über *Merck Silikagel 60 F₂₅₄* Aluminiumfolien. Die Analyse der somit aufgetrennten Verbindungen erfolgte durch Besprühen mit Kaliumpermanganat (in EtOH, basisch), dem Vanillin-Schwefelsäure-Sprühreagens oder einer Phenylhydrazinlösung (in EtOH).

NMR-Spektren wurden entweder auf einem *Varian Gemini 200* (^1H : 200 MHz) / ^{13}C : 50.3 MHz), auf einem *Bruker AM 360* (^1H 360 MHz / ^{13}C 125 MHz) oder einem *Bruker Avance DRX-500* (^1H : 500 MHz / ^{13}C : 125.76 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, Kopplungen in Hertz. Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard (0 ppm) in CDCl_3 , bzw. das Protonenrestsignal in C_6D_6 (7.15 ppm). Die ^{13}C -Multiplizitäten wurden durch die APT-Sequenz ermittelt.

Die UV-VIS-Spektren der Präkatalysator- sowie der aktivierten Katalysatorlösung wurden auf einem *HEWLETT PACKARD 8452A* Gerät, angeschlossen an einen *HEWLETT PACKARD VECTRA QS/165* Computer, aufgenommen.

Die Massenspektren wurden von Frau I. Müller und Herr F. Nydegger auf einem *Vacuum Generators Micromass VG 70/70E* Gerät unter FAB-Ionisation oder auf einem *HP 5988A* Quadrupol Massenspektrometer; EI (70eV), CI (CH₄-Gas) aufgenommen.

Hochaufgelöste ESI-Massenspektren wurden auf einem *Bruker 4.7T FTMS* Gerät aufgenommen; die Intensitäten sind in Prozenten des Hauptpeaks angegeben. Die berechneten Massen wurden publizierten Tabellen¹⁴⁴ entnommen.

Die gaschromatographischen (GC) Analysen erfolgten je nach Bedarf auf unterschiedlichen Geräten.

Analytische Trennungen erfolgten auf einem *HRGC MEGA 2 Series (FISONS Instruments)* ausgerüstet mit einer *OPTIMA-5* Säule (*Macherey-Nagel*).

Trennungen auf chiraler Säule erfolgten auf einem *HRGC MEGA Series (CE Instruments)* ausgerüstet mit einer β -Cyclodextrinsäule (25 % Diacetoxy).

Analysen durch gekoppelte Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS) erfolgten auf einem *VOYAGER GC/MS, Trace GC, 2000 Series* von *ThermoQuest Finnigan* ausgerüstet mit einer *OPTIMA-5-MS* Säule 30 m x 0.25 m 0.25 μ m (*Macherey Nagel*).

Optische Rotationen wurden mit einem *Perkin-Elmer 241 MC* Polarimeter gemessen. Die Werte sind, falls nicht anders erwähnt, unkorrigiert.

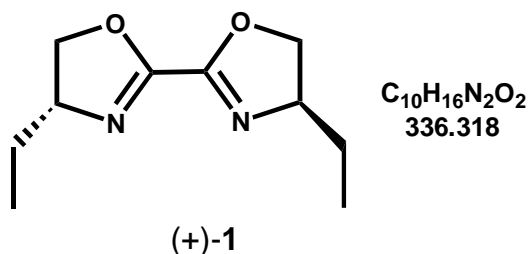
Schmelzpunkte wurden auf einem *Koflerblock (Termovar, C. Reichert AG, Wien)* ausgerüstet mit einem digitalen Thermometer *Doric Trendicator 400A* gemessen.

Das IR-Spektrum des Liganden **1** wurden auf einem FT-IR Spektrometer *Unicam Mattson 5000* aufgenommen, die Absorptionen sind in cm⁻¹ angegeben.

Die Elementaranalysen wurden in der Firma *Ciba Geigy* Mikrolabor CH-1726 Marly / Freiburg durchgeführt.

8 Ligandsynthesen

(+)-(4*R*, 4'*R*)-4,4'-Diethyl-4,5,4',5'-tetrahydro-2,2'-bioxazolin



In einem 50ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer werden 1.655 g (6.16 mmol) des Dichlorides (+)-**58** in einer Lösung aus 0.8 g NaOH in 25 ml Methanol während 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und die klare Lösung vollständig eingeeengt. Anschliessend wird 100 ml Diethylether zugegeben und gegebenenfalls erneut filtriert. Die Diethyletherphase wird mit Wasser (50 ml) gewaschen, die Wasserphase erneut zweimal mit Diethylether ausgezogen und die vereinte organische Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und nach dem Einengen der Lösung bei vermindertem Druck wird der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 817 mg ($\eta = 68\%$) des Bioxazolins (+)-**1** als farblose, viskose Flüssigkeit.

Sdp.₁: 130 °C.

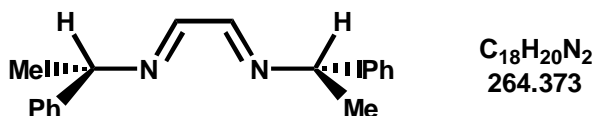
Spektroskopische Eigenschaften

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.51 (*dd*, J = 9.4, 7.9 Hz, 1 H, H-C(5)); 4.34 - 4.15 (*m*, 2 H, H-C(4)); 4.06 (*t*, J = 8.1 Hz, 1 H, H-C(5)); 1.9 - 1.5 (*m*, 4 H, H-C(1')); 1.00 (*t*, J = 7.3 Hz, 6 H, H-C(2')).

¹³C-NMR (APT, 50.3MHz, CDCl₃): δ = 154.6 (*s*); 72.9 (*t*); 68.5 (*d*); 28.1 (*t*); 10.0 (*q*).

IR (Nujol auf NaCl, cm⁻¹): 2960 (*s*), 2952 (*s*), 2940 (*s*), 2890 (*s*), 2882 (*s*), 2840 (*s*), 1620 (*m*), 1461 (*s*), 1377 (*s*), 1340 (*m*), 1135 (*m*), 1100 (*m*), 938 (*m*).

MS (EI): 197.75 (M⁺, 100), 168 (64), 167 (89), 85 (78), 55 (47).

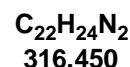
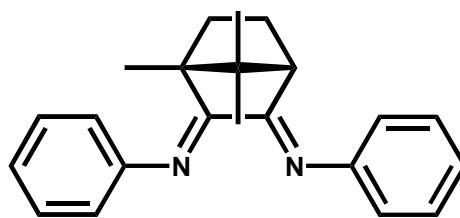
(1S)-1-Phenyl-N-(2-(((1S)-1-phenylethyl)imino)ethyliden)-1-ethylamin**3**

Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode von ALEXAKIS¹¹⁵ hergestellt. In einen 100 ml Rundkolben mit Magnetrührer gibt man 1.13 ml (7.8 mmol) einer Glyoxallösung (40 % in Wasser), 2.06 ml (16 mmol) (α)-(S)-Methylbenzylamin, 4 g wasserfreies Magnesiumsulfat und einen Tropfen Ameisensäure in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan. Die Reaktionsmischung wird während 15 Minuten bei RT gerührt. Zur Reinigung wird über Celite filtriert, der Rückstand bei vermindertem Druck eingeeengt und in 15 ml Cyclohexan gelöst. Die Lösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 1.95 g (η = 95 %) des Dialdimins **3** in guter Reinheit.

Spektroskopische Eigenschaften

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8.06 (s, 2 H, Aldimin-H); 7.4 – 7.15 (m, 10 H); 4.50 (q, J = 6.7 Hz, 2 H); 1.58 (d, J = 6.7 Hz, 6 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 160.5 (d, C=N); 143.5 (s); 128.4 (d); 127.0 (d); 126.5 (d); 69.5 (d); 23.9 (q).

(+)-*N*-((1*S*, 4*R*)-4,7,7,-Trimethyl-3-(phenylimino)bicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)anilin**(+)-4**

In einem Dreihalskolben mit Septum, Tropftrichter, Inertgasballon und Innenthermometer legt man 4.858 g (20.61 mmol) Campherchinonmonophenylimin (+)-**55** vor und spült mit Stickstoff. Anschliessend gibt man 80 ml wasserfreies Toluol und 11.548 g (0.124 mol) Anilin zu und kühlt das Reaktionsgemisch auf 0 °C. Zur gut gekühlten Lösung gibt man innerhalb von 30 Minuten unter gutem Rühren und weiterem Kühlen 5.47 g (28.86 mmol) Titan-tetrachlorid in 20 ml Toluol zu. Im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung während 1 Woche bei RT weitergerührt.

Zur Aufarbeitung wird vorsichtig 50 ml Wasser und dann 50 ml Diethylether zugegeben, die organische Phase mit ges. Natriumchloridlösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Eine säulenchromatographische Auftrennung (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 8:2) liefert 5.674 g (η = 89.1 %) des Diimins (+)-**4** als gelben Feststoff. Das Rohprodukt kann aus Pentan umkristallisiert werden.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 402.27^\circ \text{ (c = 1, Hexan)}$$

Spektroskopische Eigenschaften

Es sind zwei Isomere ersichtlich. Nachfolgend ist das Hauptisomer beschrieben.

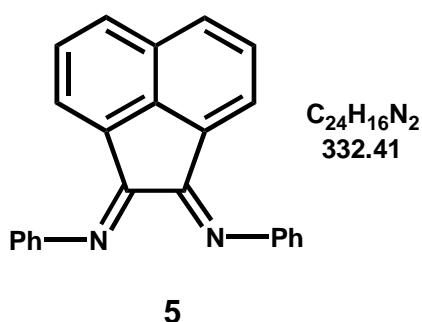
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 7.41 - 6.64 (*m*, 10 H); 2.65 (*m*, 1 H); 2.1 - 1.5 (*m*, 4 H); 1.3 - 0.6 (6 x *s*, 9 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 173.8 (s, C=N); 172.0 (s, C=N); 151.6 (s); 151.1 (s); 150.1 (s); 129.2 (d); 128.7 (d); 128.6 (d); 128.0 (d); 124.0 (d); 123.9 (d); 123.0 (d); 122.6 (d); 120.1 (d); 119.5 (d); 118.6 (d); 118.4 (d); 118.2 (d); 65.7 (s); 56.4 (s); 54.8 (s); 50.7 (d); 50.0 (d); 46.2 (s); 45.3 (s); 33.5 (t); 32.1 (t); 24.4 (t); 21.0 (q); 20.4 (q); 17.7 (q); 17.1 (q); 12.7 (q); 11.2 (q).

C,H,N-Analyse	Berechnet : C (83.5%)	H (7.64%)	N (8.85%)
	Gefunden : C (83.57%)	H (7.66%)	N (8.77%)

MS (EI) : 316 (MH^+ , 52), 315 (M^+ , 95), 233 (31), 198 (6), 144 (24), 130 (100), 104 (19), 77 (59), 51 (16).

***N*-(2-(Phenylimino)-1(2*H*)-acenaphthylenyliden)anilin**



Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode von ELSEVIER¹¹¹ hergestellt.

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Schutzgasballon erhitzt man unter gutem Rühren ein Gemisch aus 2 g (11.0 mmol) Acenaphthenchinon, 1.71 g (12.5 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid und 5 ml (55 mmol) Anilin während 4 Stunden auf 170 °C. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf RT gibt man unter kräftigem Rühren 20 ml wasserfreien Diethylether zu. Der erhaltene Feststoff wird filtriert, mit mehreren Portionen Diethylether (insgesamt 100 ml) gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 3.1 g (η = 98 %) des Zinkchloridkomplexes von **5** als braunen Feststoff.

Zur Entfernung von Zinkchlorid werden 1.5 g (3.2 mmol) des braunen Feststoffs zu einer Lösung von 12.5 g Kaliumcarbonat in 12.5 ml Wasser gegeben und während 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die

Reaktionslösung filtriert und der Rückstand mit mehreren Portionen (insgesamt 150 ml) Wasser gewaschen. Der feste Rückstand wird in einer Soxhlet-Apparatur über Nacht mit siedendem Ethanol ausgezogen. Anschliessend wird die erhaltene ethanolische Lösung bei vermindertem Druck auf ein Restvolumen von ungefähr 75 ml eingeeengt und das Produkt im Kühlfach bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert. Man erhält 0.6 g ($\eta = 57\%$) des Diimins **5** in Form gelber, feiner Kristallplättchen.

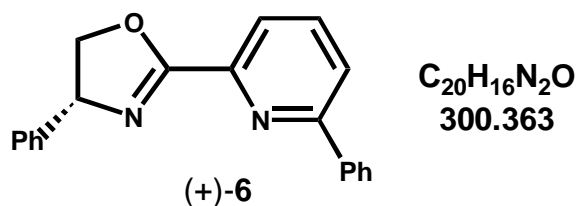
Smp. : $196 - 197\text{ }^{\circ}\text{C}$

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : $\delta = 6.84$ (*d*, $J = 1.5\text{ Hz}$, 2 H); 7.00 - 7.49 (m, 10 H); 7.49 (*t*, $J = 4\text{ Hz}$, 2 H); 7.9 (*d*, $J = 5\text{ Hz}$, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : $\delta = 161.0$ (s, C=N); 151.5 (s); 141.5 (s); 130.9 (s); 129.7 (*d*); 128.7 (*d*); 128.2 (s); 127.4 (*d*); 124.2 (*d*); 123.7 (*d*); 117.9 (*d*).

MS (EI) : 332 (M^+ , 64); 256 (7); 255 (37); 228 (13); 201 (7); 166 (5); 152 (18); 127 (7); 99 (2); 77 (100); 51 (71).

(+)-2-Phenyl-6-((4*R*)-4-phenyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)pyridin

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Blasenähler werden 1 g (5.52 mmol) 2-Cyano-6-phenylpyridin (**60**) und 37 mg (2.5 Mol%) Zinkacetat Dihydrat vorgelegt. Nach dem Fluten mit Argon gibt man 5 ml Chlorbenzol zu und erhitzt während 2 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen gibt man 985 mg (7.18 mmol) D-(-)-Phenylglycinol in einem Mal zu. Der Inertgasballon wird gegen einen Blasenähler ausgetauscht und die Reaktionsmischung während 25 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Eine erfolgreiche Umsetzung kann durch Nachweis des entweichenden Ammoniaks am Blasenähler festgestellt werden. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Diethylether) vorerst von Nebenprodukten abgetrennt und anschliessend aus Hexan/Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält somit 985 mg ($\eta = 59.4\%$) des gewünschten Pyridinoxazolines (+)-**6** als farblose Nadeln.

R_f (Diethylether) : 0.65

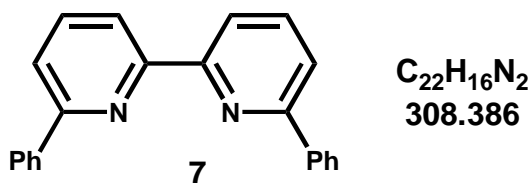
$[\alpha]_D^{25} = +115.01^\circ$ ($c = 1$, Aceton)

Spektroskopische Eigenschaften

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 8.17 - 8.11$ (scheinbar q , $J = 4.1$ Hz, 1 H); $8.10 - 8.03$ (m , 2 H); $7.90 - 7.84$ (m , 2 H); $7.57 - 7.27$ (m , 8 H); 5.48 (dd , $J = 10.3, 8.6$ Hz, 1 H); 4.94 (dd , $J = 10.1, 8.6$ Hz, 1 H); 4.43 (t , $J = 8.4$ Hz, 1 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 164.4$ (s); 157.5 (s); 146.7 (s); 142.0 (s); 138.7 (s); 137.2 (d); 129.2 (d); 129.0 (d); 128.7 (d); 127.7 (d); 127.1 (d); 126.8 (d); 122.7 (d); 122.4 (d); 75.3 (t); 70.3 (d).

MS (EI) : 301.25 (MH^+ , 23), 300 (M^+ , 96), 270 (100), 179 (13), 169 (16), 155 (15), 154 (38), 153 (12), 128 (12), 127 (30), 118 (45), 91 (25), 90 (18), 89 (36), 77 (14).

6,6'-Biphenyl-2,2'-bipyridin

Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode von SAUVAGE¹²³ hergestellt. In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, Magnetrührer und aufgesetzten Stickstoffballon legt man 1.6 g (10 mmol) 2,2'-Bipyridin in 40 ml wasserfreiem Toluol unter Argon vor. Zu der gut gerührten Lösung gibt man tropfenweise insgesamt 27 ml (40 mmol) Phenyllithium (1.5 M in Cyclohexan/Diethylether 7:3) zu. Dabei sollte eine maximale Reaktionstemperatur von 30 °C nicht wesentlich überschritten werden. Das erhaltene tiefrote Reaktionsgemisch wird noch über Nacht bei RT weitergerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf 0 °C werden vorsichtig 50 ml Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 200 ml Dichlormethan ausgezogen. Der organischen Phase werden 100 g aktives Mangandioxid zugegeben und während 30 Minuten bei RT gerührt. Zum Trocknen der Reaktionsmischung gibt man Magnesiumsulfat zu und rührt noch eine weitere Stunde. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 18:1) aufgetrennt. Man erhält somit 2.1 g (η = 68 %) des Bipyridins **7**. Durch Diffusionskristallisation (Dichlormethan/Pentan) erhält man farblose Kristalle.

R_f (Pentan : Diethylether 18 : 1) = 0.83

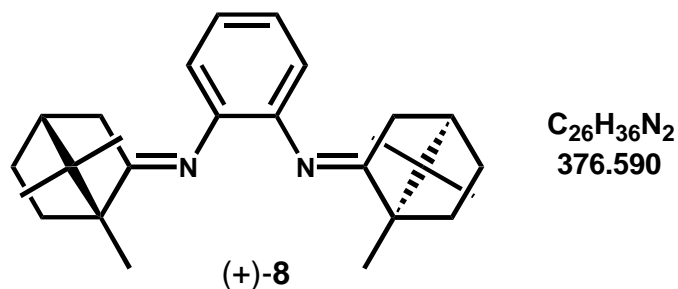
Smp. : 197 – 198 °C

Spektroskopische Eigenschaften

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 8.60 (*d*, *J* = 7.9 Hz, 2 H); 8.17 (*d*, *J* = 7.3 Hz, 4 H); 7.89 (*t*, *J* = 7.8 Hz, 2 H); 7.76 (*d*, *J* = 7.6 Hz, 2 H); 7.51 (*t*, *J* = 7.3 Hz, 4 H); 7.43 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 156.3 (*s*); 155.9 (*s*); 139.4 (*s*); 137.6 (*d*); 128.9 (*d*); 128.7 (*d*); 126.9 (*d*); 120.2 (*d*); 119.5 (*d*).

(+)-*N,N*-Bis((1*R*, 4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1,2-diaminobenzol



In einem Zweihalskolben mit Septum, Wasserabscheider, Rückflusskühler und aufgesetztem Stickstoffballon wird 3 g (27.74 mmol) 1,2-Phenylendiamin, 12.7 g (83.23 mmol) (+)-Campher und 150 mg Toluol-4-sulfonsäure in 50 ml Toluol während 8 Tagen unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird bei vermindertem Druck eingeeengt und im Anschluss der überschüssige (+)-Campher bei vermindertem Druck (20 Torr) bei einer Temperatur von 80 – 90 °C absublimiert. Der so erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 1:1) aufgetrennt. Man erhält somit 9.41 g (η = 90.02 %) des isomerenreinen Diimins (+)-8.

$$[\alpha]_D^{27} = +61.0^\circ \text{ (c = 1, Hexan)}$$

Spektroskopische Eigenschaften

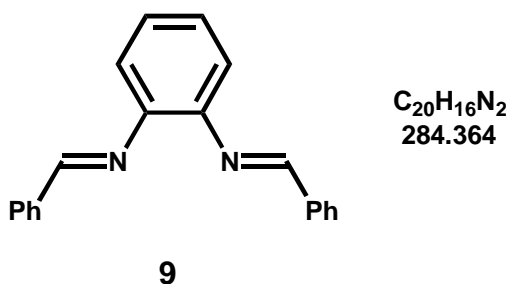
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 6.96 (*ddd*, J = 7.0, 3.7 Hz, 2 H); 6.62 (*ddd*, J = 7.3, 3.7 Hz, 2 H); 2.21 (*ddd*, J = 18 Hz, 2 H); 1.90 – 1.65 (*m*, 8 H); 1.50 (*ddd*, J = 13.1, 9.2, 3.9 Hz, 2 H); 1.30- 1.20 (*m*, 2 H); 1.02 (*s*, 6 H); 0.94 (*s*, 6 H); 0.87 (*s*, 6 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 185.0 (*s*, C=N); 142.3 (*s*); 123.5 (*d*); 120.0 (*d*); 53.8 (*s*); 47.4 (*s*); 43.7 (*d*); 37.0 (*t*); 32.3 (*t*); 27.3 (*t*); 19.9 (*q*); 19.0 (*q*); 11.1 (*q*).

MS (EI) : 377 (MH⁺, 44), 376 (M⁺, 93), 362 (20), 361 (70), 348 (24), 347 (34), 334 (28), 333 (100), 307 (47), 133 (25), 132 (35), 95 (75), 93 (27), 91 (33), 81 (27), 79 (27), 77 (37), 67 (58), 55 (74), 53 (25).

C,H,N-Analyse : Berechnet : C : (82.93%) H : (9.64%) N : (7.44%)

Gefunden : C : (82.53%) H : (9.95%) N : (7.28%)

***N,N*-Bis(phenylmethyliden)-1,2-diaminobenzol**

Eine Suspension von 5 g (46 mmol) 1,2-Phenylendiamin in 5 ml absolutem Ethanol wird auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 10.612 g (100 mmol) Benzaldehyd zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wird das Lösungsmittel sowie überschüssiges Benzaldehyd bei vermindertem Druck abdestilliert.

Dem erhaltenen Rückstand werden 30 ml Diethylether zugegeben und der farblose Rückstand abfiltriert. Die erhaltene gelbe Lösung des Produktes wird eingeeengt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Man erhält somit 7.88 g ($\eta = 60\%$) des Produktes als gelben Feststoff. Das Diimin **9** kann aus Diethylether umkristallisiert werden.

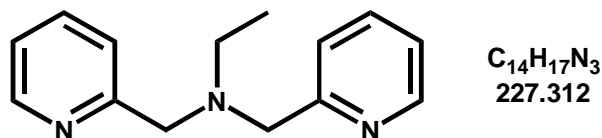
Smp. : $135 - 136\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Diethylether)

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : $\delta = 8.0 - 7.1$ (*m*, 14 H); 5.5 (*s*, 2 H, Aldimin-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : $\delta = 153.8$ (*s*, C=N); 142.9 (*s*); 136.1 (*s*); 135.8 (*s*); 129.8 (*s*); 129.7 (*d*); 129.0 (*d*); 128.8 (*d*); 128.5 (*d*); 127.5 (*d*); 125.7 (*d*); 122.8 (*d*); 122.4 (*d*); 119.7 (*d*); 110.3 (*d*).

MS (EI) : 285 (MH^+ , 28); 284 (M^+ , 71); 283 (67); 194 (19); 193 (14); 152 (10); 92 (34); 91 (100); 90 (23); 77 (24); 65 (35); 51 (22).

***N,N*-Bis(2-pyridinylmethyl)-1-ethylamin****11**

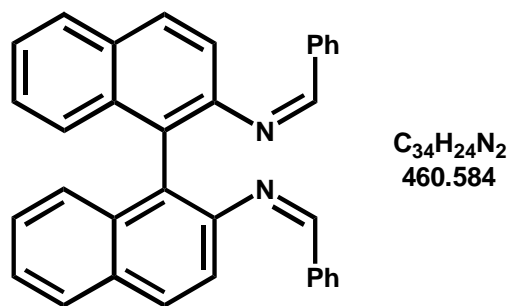
Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode von ARMSTRONG¹³⁶ hergestellt.

Zu einer Lösung von 8.2 g (50 mmol) Picolylchlorid-Hydrochlorid in 40 ml deionisiertem Wasser gibt man 1.61 ml (25 mmol) Ethylaminlösung (70 % in Wasser). Die Lösung wird unter ständigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Anschliessend gibt man während einer Stunde eine Lösung aus 4 g (100 mmol) Natronlauge (in 10 ml Wasser) zu. Das gut gerührte Reaktionsgemisch wird für eine weitere Stunde bei 60 °C gehalten. Nach dem Abkühlen der Lösung auf RT wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die organische Lösung eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Diethylether/Methanol 4:1) aufgetrennt. Ein somit resultierendes gelbes Öl wird erneut säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Diethylether/Methanol 1:1) aufgetrennt. Man isoliert 1 g (η = 18%) des Produktes **11** als gelbes Öl.

R_f (Diethylether/Methanol 1:1) : 0.63

Spektroskopische Eigenschaften

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 8.52 (*d*, 2 H); 7.65 (*t*, 2 H); 7.56 (*t*, 2 H); 7.12 (*t*, 2 H); 3.82 (*s*, 4 H); 2.65 (*q*, 2 H); 1.11 (*t*, 3 H).

(+)-(R)-N,N-Bis(phenylmethyliden)(1,1'-binaphthalyl)-2,2'-diamin**(+)-13**

In einem Zweihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler mit aufgesetztem Stickstoffballon und Septum legt man 365 mg (1.28 mmol) 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin vor und spült mit Stickstoff. Anschliessend gibt man 1.36 (12.835 mmol) Benzaldehyd sowie 20 ml absoluter Ethanol zu und erhitzt die Reaktionsmischung während 5 Stunden zum Rückfluss. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und das Produkt im Kühlfach bei $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ und noch bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert. Man erhält 262 mg ($\eta = 44.3\%$) des Produktes als farbloses Pulver.

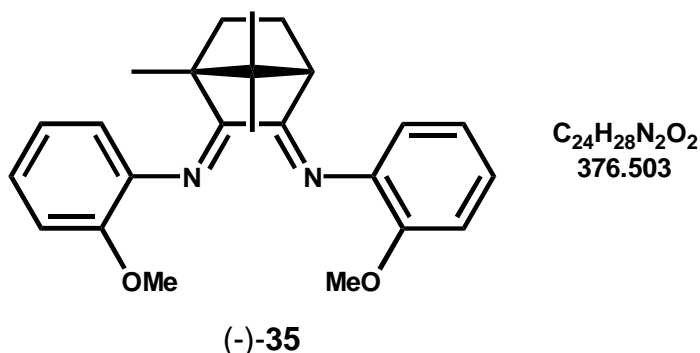
$$[\alpha]_D^{24} = +132.5^{\circ} (c = 0.24, \text{CHCl}_3)$$

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\delta = 8.18$ (s, 2 H, Aldimin-H); 7.95 – 7.89 (m, 4 H); 7.50 – 7.20 (m, 18 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : $\delta = 160.5$ (d, C=N); 148.9 (s); 136.3 (s); 133.5 (s); 131.6 (s); 130.8 (d); 129.0 (d); 128.3 (d); 128.3 (d); 127.9 (d); 126.7 (d); 126.3 (d); 126.1 (s); 124.6 (d); 119.2 (d).

(-)-N-(2-Methoxyphenyl)-N-((1*R*, 4*S*)-3-((2-methoxyphenyl)imino)-1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)amin



In einem Dreihalskolben mit Septum, Tropftrichter, Stickstoffballon und Innenthermometer legt man 1 g (3.916 mmol) Campherchinonmonoanisidinimin (+)-**76** vor und spült mit Stickstoff. Anschliessend gibt man 17 ml wasserfreies Toluol und 2.9 g (23.54 mmol) o-Anisidin zu und kühlt auf 0 °C. Zur gut gekühlten Lösung gibt man innerhalb von 30 Minuten unter gutem Rühren und weiterem Kühlen 0.6 ml (5.48 mmol) Titan-tetrachlorid in 4 ml Toluol zu. Im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung während 5 Tagen bei RT weitergerührt.

Zur Aufarbeitung wird vorsichtig 5 ml Wasser und dann 25 ml Diethylether zugegeben, die organische Phase mit ges. Natriumchloridlösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet abfiltriert und anschliessend eingengt. Eine säulenchromatographische Auftrennung (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 1:1) liefert 1.19 g (η = 81 %) des Diimins (-)-**35** als orangen Feststoff. Das Rohprodukt kann aus Diethylether/Hexan durch Diffusion umkristallisiert werden.

Smp. : 146 – 147 °C.

$[\alpha]_D^{24} = -234.8^\circ$ ($c = 0.27$, CHCl₃)

Spektroskopische Eigenschaften

Zwei Isomere ersichtlich : Hauptisomer (H) / Nebenisomer (N)

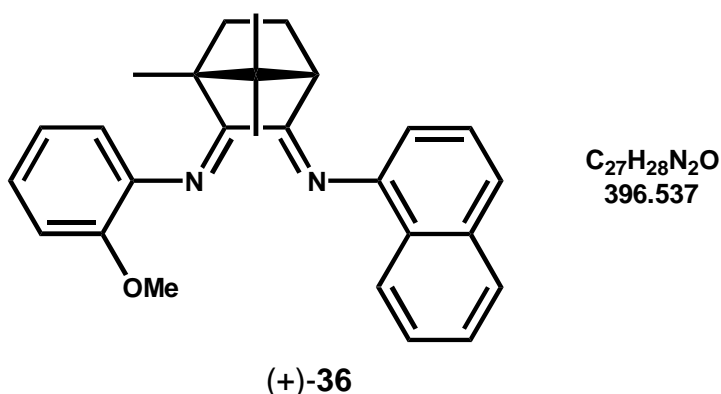
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 7.11 – 6.78 (*m*, 8H von (H) und 6 H von (N)); 6.73 (*d*, $J = 7.9$ Hz, 1 H, (N)); 6.45 (*d*, $J = 7.6$ Hz, 1 H, (N)); 3.81 (*s*, 3 H, (H)); 3.79 (*s*, 3 H, (H)); 3.75 (*s*, 3 H, (N)); 3.62 (*s*, 3 H, (N)); 2.41 (*d*, $J = 4.6$ Hz, 1 H, (H)); 2.33 (*d*, $J =$

3.66 Hz, 1 H, (N)); 1.92 – 1.50 (*m*, je 4 H von (H) und (N)); 1.22 (*s*, 3 H, (N)); 1.03 (*s*, 3 H, (H)); 1.02 (*s*, 3 H, (N)); 0.93 (*s*, 3 H, (N)); 0.82 (*s*, 3 H, (H)); 0.61 (*s*, 3 H, (H)).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 175.1 (*s*, C=N, (H)); 173.1 (*s*, C=N, (N)); 169.8 (*s*, C=N, (H)); 148.7 (*s*); 148.2 (*s*); 141.1 (*s*); 140.6 (*s*); 124.4 (*d*); 124.1 (*d*); 123.6 (*d*); 123.1 (*d*); 120.8 (*d*); 120.4 (*d*); 120.2 (*d*); 119.9 (*d*); 119.1 (*d*); 112.7 (*d*); 111.1 (*d*); 110.5 (*d*); 110.3 (*d*); 56.8 (*s*); 55.6 (*q*, (N)); 55.1 (*q*, (H)); 55.0 (*d*); 51.6 (*q*, (N)); 51.1 (*q*, (H)); 45.8 (*d*, (H)); 45.0 (*d*, (N)); 32.6 (*s* oder *t*); 23.6 (*s* oder *t*); 23.5 (*s* oder *t*); 20.8 (*q*, (H)); 20.3 (*q*, (N)); 17.8 (*q*, (N)); 17.2 (*q*, (H)); 11.6 (*q*, (N)); 11.2 (*q*, (H)).

MS (EI) : 377 (MH⁺, 29), 346 (81), 345 (100), 174 (23), 160 (55), 134 (12), 120 (8), 92 (14), 77 (31), 67 (14).

ESI-MS : 377.2222 [MH]⁺ Berechnet für [C₂₄H₂₈N₂O₂ + H]⁺ : 377.2223

(+)-N-((1S, 4R)-3-((2-Methoxyphenyl)imino)-4,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-aminonaphthalen

In einem Dreihalskolben mit Septum, Tropftrichter, Stickstoffballon und Innenthermometer legt man 520 mg (1.785 mmol) Campherchinonmono-1-naphthylimin (+)-**53** vor und spült mit Stickstoff. Anschliessend gibt man 20 ml wasserfreies Toluol und 1.1 g (8.925 mmol) o-Anisidin zu und kühlt auf 0 °C. Zur gut gekühlten Lösung gibt man innerhalb von 30 Minuten unter gutem Rühren und weiterem Kühlen 500 mg (2.5 mmol) Titan-tetrachlorid in 5 ml Toluol zu. Im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung während 1 Woche bei RT weitergerührt. Zur Aufarbeitung wird vorsichtig 10 ml Wasser und 30 ml Diethylether zugegeben, die organische Phase mit ges. Natriumchloridlösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Eine säulenchromatographische Auftrennung (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 1:1) liefert 560 mg (79.1 %) des Diimins (+)-**36** als orangen Feststoff.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +161.9^{\circ} (c = 0.38, \text{CHCl}_3)$$

Spektroskopische Eigenschaften

Im 500 MHz – NMR Spektrum sind mindestens drei Isomere des Diimins (+)-**36** ersichtlich. NMR-Experimente (APT, DEPT, HETCOR, COSY) erlauben keine genauen Zuordnungen der Signale der minoritären Isomeren dieser Verbindung zu machen. Der nachfolgende Spektrenbeschrieb beinhaltet aus Gründen der Übersichtlichkeit daher lediglich Signale der Hauptkomponente. Weitere Signale sind zusammengefasst.

Hauptisomeres

^{13}C -NMR (APT, 125.76 MHz, CDCl_3) : δ = 173.3 (s); 169.0 (s); 148.1 (s); 146.8 (s); 141.6 (s); 133.8 (s); 127.4 (d); 127.0 (s); 126.1 (d); 125.4 (d); 125.1 (d); 124.1 (d); 124.0 (d); 123.2 (d); 120.6 (d); 118.7 (d); 112.7 (d); 110.8 (d); 55.3 (q); 55.1 (s); 50.7 (d); 45.4 (s); 32.3 (t, C(6)); 24.7 (t, C(5)); 20.5 (q); 17.7 (q); 11.2 (q).

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.73 (m, 1 H); 7.51 (d, J = 8.2 Hz, 1 H); 7.44 – 7.39 (m, 2 H); 7.34 – 7.29 (m, 2 H); 6.97 – 6.85 (m, 3 H); 6.79 – 6.75 (m, 1 H); 6.6 (dd, J = 7.3, 1 Hz, 1 H); 3.82 (s, 3 H); 2.57 (d, J = 4.3 Hz, 1 H, H-C(4)); 2.00 – 1.76 (m, 3 H, 2 H von H-C(6) und 1 H von H-C(5)); 1.56 (m, 1 H, H-C(5)); 1.27 (s, 3 H); 1.03 (s, 3 H); 0.93 (s, 3 H).

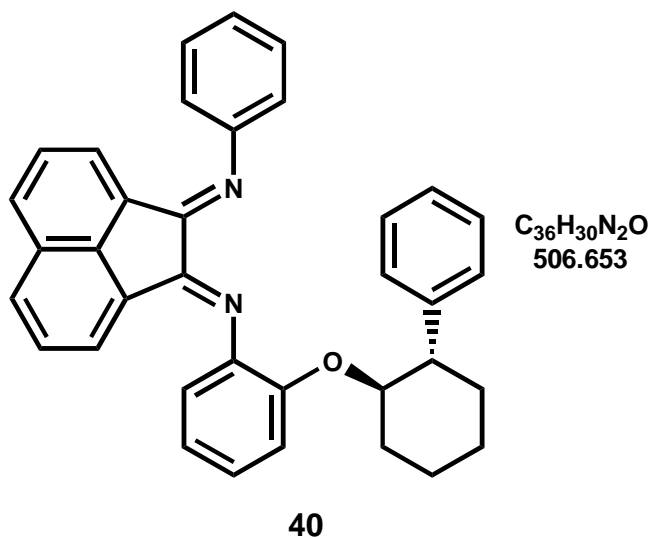
Weitere Signale

^1H -NMR : δ = 7.98 (scheinbar dd, J = 8.2, 0.8 Hz); 7.84 (d, J = 7.7 Hz); 7.62 (d, J = 8.2 Hz); 7.1 – 6.99 (m); 6.84 – 6.81 (m); 6.73 (d, J = 8.1 Hz); 3.86 (s); 3.80 (s); 3.79 (s); 3.75 (s); 3.61 (s); 2.45 (d, J = 4.7 Hz); 2.40 (d, J = 4.5 Hz); 2.33 – 2.32 (m).

^{13}C -NMR : δ = 174.7; 148.2; 133.9; 127.7; 126.2; 125.3; 124.4; 124.3; 124.2; 123.9; 123.8; 123.7; 120.8; 120.5; 120.2; 120.0; 119.2; 113.6; 112.8; 111.1; 110.7; 110.6; 110.3; 55.4; 55.2; 50.7; 46.0; 32.6; 24.8; 23.5; 17.1; 15.3.

ESI-MS : 397.2273 (MH) $^+$: Berechnet für ($\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O} + \text{H}$) $^+$: 397.2274

2-(((1*R*, 2*S*)-2-Phenylcyclohexyl)oxy)-*N*-(2-phenylimino)-1(2*H*)-acenaphthylenyliden)anilin



In einem Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider und Stickstoffballon erhitzt man 185 mg (0.429 mmol) Monoimin (+)-**50**, 400 mg (4.3 mmol) Anilin sowie 75 mg (1.287 mmol) wasserfreies Kaliumfluorid in 40 ml wasserfreiem Toluol während 5 Tagen unter Rückfluss.

Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Diethylether/Pentan 1:1) aufgetrennt. Man erhält 217 mg (η = quant.) des Diimins **40** als rote viskose Flüssigkeit.

R_f (Pentan : Diethylether 1:1) : 0.36

Spektroskopische Eigenschaften

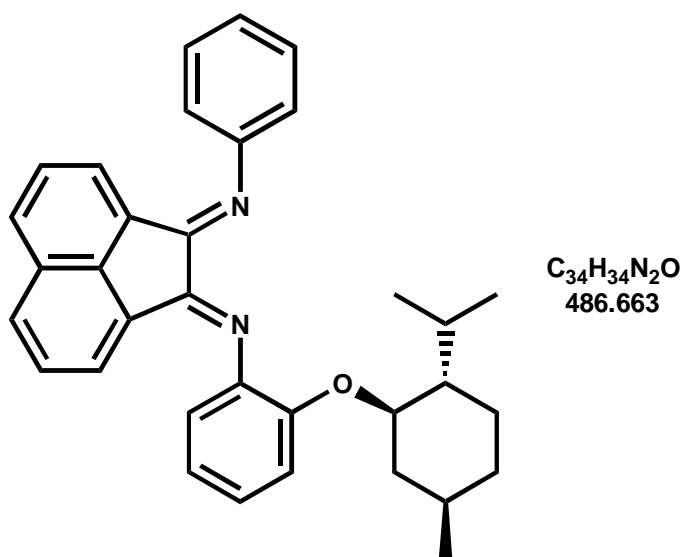
Es ist nur eine Hauptkomponente erkennbar.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.3 MHz) : δ = 161.1; 151.6; 146.3; 145.3; 144.0; 137.8; 132.0; 131.0; 129.3; 129.1; 128.8; 128.2; 128.0; 127.7; 127.5; 126.2; 125.0; 124.2; 123.8; 121.6; 118.2; 118.0; 117.9; 115.5; 115.3; 114.9; 81.8; 50.8; 33.7; 32.4; 25.8; 24.6.

ESI-MS : 507.2442 (MH)⁺ Berechnet für ($C_{36}H_{30}N_2O + H$)⁺ : 507.2431

MS (FAB) : 507 (MH⁺, 28); 333 (64); 267 (75); 159 (72); 109 (80); 91 (100).

2-(((1*R*, 2*S*, 5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-*N*-(2-phenylimino)-1(2*H*)-acenaphthylenyliden)anilin



41

In einem Rundkolben mit aufgesetztem Wasserabscheider und Stickstoffballon erhitzt man 295 mg (0.716 mmol) Monoimin (-)-**49**, 335 mg (3.6 mmol) Anilin sowie 60 mg (1.03 mmol) Kaliumfluorid in 40 ml Toluol während 5 Tagen unter Rückfluss. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Diethylether/Pentan 1:1) aufgetrennt. Man erhält 347 mg (η = quant.) des Diimins **41** als rote viskose Flüssigkeit.

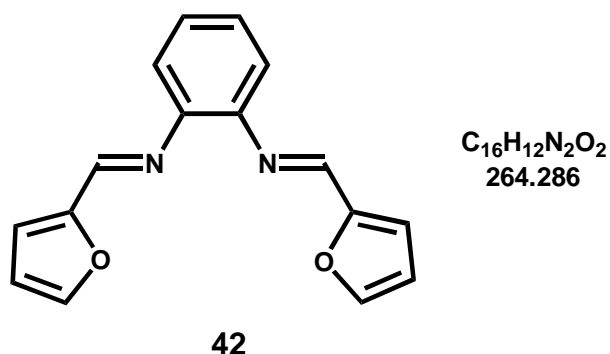
R_f (Diethylether : Pentan 1:1) : 0.34

Spektroskopische Eigenschaften

Es sind mindestens zwei Isomere sichtbar. Die nachfolgende Beschreibung berücksichtigt nur Signale der Hauptkomponente.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.3 MHz) : δ = 161.1; 151.5; 146.3; 137.2; 131.0; 129.8; 129.3; 129.1; 128.8; 128.6; 128.3; 127.4; 124.3; 123.8; 122.8; 120.7; 118.2; 118.0; 115.1; 114.9; 112.9.

ESI-MS : 487.28 $[MH]^+$ Berechnet für ($C_{34}H_{34}N_2O + H^+$) : 487.2744

***N,N*-Bis(2-furylmethyliden)-1,2-diaminobenzol**

In einem 50 ml Rundkolben erhitzt man 1g (9.247 mmol) 1,2-Phenylendiamin, 1.8 g (18.5 mmol) Furfural und 0.2 g (1.05 mmol) Toluol-4-sulfonsäure in 30 ml Benzol am Wasserabscheider während 2 Tagen. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Pentan/Diethylether 1:1) aufgetrennt. Man erhält 1.05 g (η = 43 %) des Dialdimins **42** als cremefarbener Feststoff. Durch Diffusionskristallisation (Diethylether/Pentan) erhält man orange Kristalle.

R_f (Pentan : Diethylether 1/1) : 0.2

Smp : 96 – 97 °C

Spektroskopische Eigenschaften

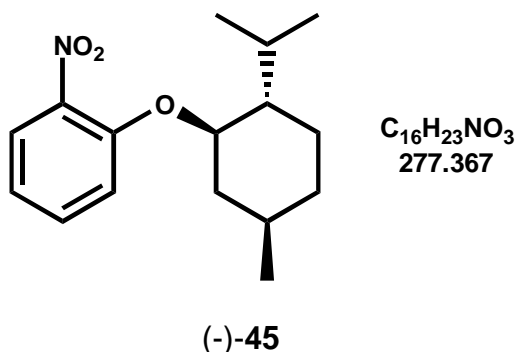
1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.79 (*m*, 1 H); 7.65 (*dd*, J = 1.8, 0.9 Hz, 1 H); 7.50 (*m*, 1 H); 7.33 (*dd*, J = 1.8, 0.9 Hz, 1 H); 7.31 – 7.28 (*m*, 2 H); 7.22 (*dd*, J = 3.5, 0.8 Hz, 1 H); 6.61 (*dd*, J = 3.4, 1.8 Hz, 1 H); 6.28 (*dd*, J = 3.1, 1.8 Hz, 1 H); 6.24 (*dd*, J = 3.4, 0.6 Hz, 1 H); 5.65 (*s*, 3 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 149.4 (*s*); 145.2 (*s*); 143.8 (*d*, C=N); 142.8 (*s*); 142.5 (*d*, C=N); 135.3 (*s*); 123.1 (*d*); 122.8 (*d*); 122.5 (*d*); 119.6 (*d*); 112.8 (*d*); 111.9 (*d*); 110.4 (*d*); 109.9 (*d*); 108.2 (*d*).

MS (EI) : 265 (MH^+ , 48); 264 (M^+ , 71); 184 (36); 183 (34); 156 (22); 155 (17); 129 (16); 128 (16); 103 (14); 102 (23); 93 (11); 90 (69); 82 (51); 81 (100); 53 (20).

ESI-MS : 265.0972 [MH] $^+$ Berechnet für [$C_{16}H_{12}N_2O_2 + H$] $^+$: 265.0971

(-)-1-(((1*R*, 2*R*, 5*S*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-2-nitrobenzol



In einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, Septum, Stopfen und Rückflusskühler mit aufgesetztem Inertgasballon legt man unter Stickstoffatmosphäre 3.16 g (20.06 mmol) 2-Chlornitrobenzol sowie 3.14 g (20 mmol) (-)-Menthol in 40 ml trockenem DMF vor und kühlt die Reaktionsmischung mittels Eisbad auf 0 °C. Zur gut gekühlten und gerührten Reaktionsmischung gibt man bei schwachem Stickstoffgegenstrom Natriumhydrid (50 % in Öl, 1.06 g, 22 mmol) in einem Mal zu. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung während 3 Tagen bei 40 °C und unter gutem Rühren gehalten. Zur Aufarbeitung gibt man 50 ml Wasser zur abgekühlten Lösung und extrahiert dreimal mit jeweils 150 ml Diethylether. Die vereinte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Diethylether/Pentan 1:9) aufgetrennt und man erhält 3.33 g (η = 60%) der Nitroverbindung (-)-**45** als blass orangen Feststoff.

R_f (Diethylether/ Pentan 1 : 9) : 0.7 $[\alpha]_D^{23} = -78.4^\circ$ ($c = 1.26$, CHCl₃)

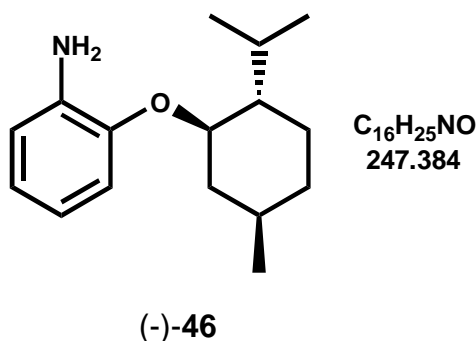
Spektroskopische Eigenschaften

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 7.76 (*dd*, $J = 8.1, 1.7$ Hz, 1 H); 7.47 (*ddd*, $J = 8.6, 7.3, 1.7$ Hz, 1 H); 7.08 (*d*, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 6.96 (*ddd*, $J = 8.3, 7.3, 0.9$ Hz, 1 H); 4.2 (*ddd*, $J = 10.7, 10.4, 4.2$ Hz, 1 H, H-C(1')); 2.22 (*dtd*, $J = 14, 7, 2.7$ Hz, 1 H), 2.12 (*dddd*, $J = 12.5, 3.7, 3.7, 1.8$ Hz, 1 H), 1.8 – 1.68 (m, 2 H), 1.6 (m, 1 H), 1.50 (m, 1 H), 1.2 – 0.95 (m, 3 H), 0.93 (*dd*, $J = 6.9, 1.7$ Hz, 6 H), 0.75 (*d*, $J = 7.0$ Hz, 3 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 151.3 (s, C(2)); 140.7 (s, C(1)); 133.5 (d), 125.2 (d); 119.4 (d); 115.0 (d), 79.0 (d, C(1'))); 47.5 (d, C(2'))); 39.5 (t); 34.0 (t); 31.1 (d, C(5'))); 25.7 (q); 23.3 (t); 21.8 (d); 20.5 (q); 16.2 (q).

MS (EI) : 278 (MH^+ , 56); 180 (20); 140 (66); 139 (100); 138 (93); 137 (49); 123 (29); 97 (32); 95 (66); 83 (98); 82 (26); 81 (97); 80 (23); 69 (69); 67 (40); 57 (58); 55 (82); 53 (23).

(-)-(((1*R*, 2*R*, 5*S*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)anilin



In einem Schlenk-Kolben mit Magnetrührer legt man 3 g (10.82 mmol) (-)-(1*R*,3*R*,4*S*)-2-(Menthyloxy)-nitrobenzol ((-)-**45**) sowie Palladium auf Aktivkohle (10%, 1.15 g, 10 Mol%) in 40 ml wasserfreiem Methanol vor und hydriert während 48 Stunden bei 3 bar Wasserstoffdruck. Zur Aufarbeitung wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand bei vermindertem Druck vollständig eingeeengt. Man erhält das Amin (-)-**46** in guter Reinheit und in quantitativer Ausbeute (2.68 g).

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -82.8^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

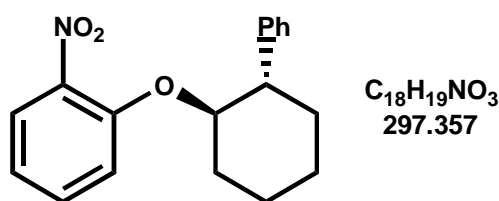
Spektroskopische Eigenschaften

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3) : δ = 6.85 – 6.72 (m, 4 H); 4.07 (ddd, $J = 10.7, 10.4, 4$ Hz, 1 H, H-C(1'))); 2.25 (dddd, $J = 14.0, 7.0, 7.0, 2.7$ Hz, 1 H); 2.16 (dddd, $J = 12.5, 4.0, 4.0, 2.1$ Hz, 1 H); 2.40 – 1.9 (*br s*, 2 H, NH_2); 1.76 – 1.68 (m, 2 H); 1.55 (ddt, $J = 12.7, 9.9, 3.0$ Hz, 1 H); 1.45 (m, 1 H), 1.18 – 0.88 (*m*, 3 H); 0.93 (*d*, $J = 7.02$ Hz, 3 H); 0.90 (*d*, $J = 6.4$ Hz, 3 H); 0.80 (*d*, $J = 7.02$ Hz, 3 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 146.3 (s); 135.0 (s); 120.7 (d); 119.9 (d); 116.6 (d); 113.0 (d); 77.9 (d); 48.0 (d); 40.3 (t); 34.5 (t); 31.4 (d); 26.0 (d); 23.6 (t); 22.1 (q); 20.8 (q); 16.6 (q).

MS (EI) : 247 (M^+ , 100); 191 (48); 148 (26); 138 (12); 123 (12); 120 (18); 110 (84); 109 (93); 83 (22); 55 (18).

(-)-1-Nitro-2-(((1*R*, 2*S*)-2-phenylcyclohexyl)oxy)benzol



(-)-47

In einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, Septum, Stopfen und Rückflusskühler mit aufgesetztem Schutzgasballon legt man unter Stickstoffatmosphäre 448 mg (2.84 mmol) 2-Chlornitrobenzol sowie 0.5 g (2.84 mmol) (-)-(1*R*,2*S*)-*trans*-2-Phenyl-1-cyclohexanol in 10 ml trockenem DMF vor und kühlt die Reaktionsmischung mittels Eisbad auf 0 °C. Zur gut gekühlten und gerührten Reaktionsmischung gibt man in schwachem Inertgasgegenstrom Natriumhydrid (50 % in Öl, 90 mg, 3.7 mmol) in einem Mal zu. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung während 3 Tagen bei 40 °C und unter gutem Rühren gehalten.

Zur Aufarbeitung gibt man 20 ml Wasser zur abgekühlten Lösung und extrahiert dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether. Die vereinte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt.

Der Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Diethylether/Pentan 1:9) aufgetrennt und man erhält 703 mg (η = 83 %) der Nitroverbindung (-)-**47** als blass gelblichen Feststoff.

R_f (Diethylether/ Pentan 1 : 9) : 0.2 $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -193.5^\circ$ ($c = 1.06$, CHCl_3)

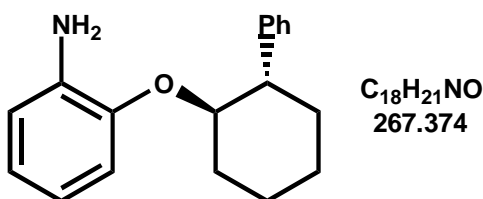
Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.62 (*dd*, J = 7.9, 1.8 Hz, 1 H); 7.31 (*ddd*, J = 8.6, 7.3, 1.5 Hz, 1 H); 4.36 (*ddd*, J = 10.4, 10.4, 4.3 Hz, 1 H, H-C(1')); 2.89 (*ddd*, J = 12.5, 10.0, 3.7 Hz, 1 H, H-C(2')); 2.30 (m, 1 H), 2.1 – 1.9 (m, 2 H), 1.85 (m, 1 H), 1.79 – 1.53 (m, 2 H), 1.5 – 1.35 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 151.5 (s); 142.8 (s); 140.8 (s); 133.3 (*d*); 128.2 (*d*); 127.7 (*d*); 126.4 (*d*); 125.2 (*d*); 119.8 (*d*); 116.1 (*d*); 83.2 (*d*); 50.0 (*d*); 32.8 (*t*); 31.8 (*t*); 25.6 (*t*); 24.6 (*t*).

MS (EI) : 297 (M^+ , 6); 160 (30); 159 (100); 158 (92); 130 (12); 129 (21); 128 (13); 117 (49); 115 (44); 105 (11); 104 (12); 92 (36); 91 (99); 81 (35); 77 (11); 67 (11); 55 (10).

(-)-(((1*R*, 2*S*)-2-Phenylcyclohexyl)oxy)anilin



(-)-**48**

In einem Schlenk-Kolben mit Magnetrührer legt man 560 mg (1.88 mmol) (-)-(1*R*,2*S*)-2-(*trans*-2'-Phenylcyclohexyloxy)nitrobenzol ((-)-**47**) sowie Palladium auf Aktivkohle (10 %, 200 mg, 10 Mol%) in 20 ml wasserfreiem Methanol vor und hydriert während 48 Stunden bei 3 bar Wasserstoffdruck. Zur Aufarbeitung wird der Katalysator abfiltriert und der Rückstand bei vermindertem Druck vollständig eingeeengt. Man erhält das Amin (-)-**48** in guter Reinheit und in quantitativer Ausbeute (503 mg).

$[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -72.7^\circ$ ($c = 1.36$, CHCl_3)

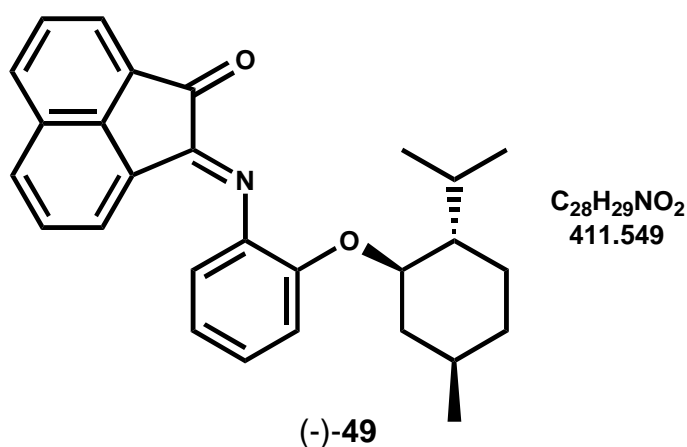
Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.32 – 7.15 (m, 5 H); 6.78 – 6.65 (m, 2 H); 6.62 – 6.55 (m, 2 H); 4.15 (*ddd*, J = 10.4, 10.1, 4.2 Hz, 1 H, H-C(2')); 2.85 (*ddd*, J = 12.4, 10.2, 3.8 Hz, 1 H); 2.41 (m, 1 H); 1.98 (m, 1 H); 1.94 – 1.78 (m, 2 H); 1.70 – 1.30 (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 145.5 (s); 144.1 (s); 137.9 (s); 128.3 (*d*); 127.7 (*d*); 126.4 (*d*); 121.7 (*d*); 118.1 (*d*); 115.7 (*d*); 115.4 (*d*); 82.0 (*d*); 50.9 (*d*); 33.8 (*t*); 32.6 (*t*); 26.0 (*t*); 24.8 (*t*).

MS (EI) : 267 (M^+ , 65); 159 (35); 129 (11); 123 (14); 117 (23); 115 (24); 110 (22); 109 (100); 91 (73); 80 (31).

(-)-2-((2-(((1*R*, 2*S*, 5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)phenyl)imino)-1(2*H*)-acenaphthylenon



In einen 100 ml Rundkolben mit aufgesetzten Inertgasballon gibt man 700 mg (3.85 mmol) Acenaphthenchinon, 1.237 g (5 mmol) (-)-Menthyloxylanilin (-)-**46**, 3 Tropfen Ameisensäure, 2 g Molekularsieb 4Å sowie 30 ml Dichlormethan und rührt die Reaktionsmischung während 5 Tagen bei RT unter Argon.

Zur Aufarbeitung wird filtriert, der Rückstand mehrmals mit insgesamt 100 ml Dichlormethan nachgewaschen und anschliessend wird der Auszug bei vermindertem Druck eingeeengt. Das erhaltene Öl wird säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Diethylether/Pentan 3:1) aufgetrennt. Man erhält 1.11 g (η = 70 %) des roten Monoimins (-)-**49**.

R_f (Diethylether : Pentan 1:1) : 0.46 $[\alpha]_D^{24} = -144.6^\circ$ ($c = 1.36$, CHCl_3)

Smp. : 108 – 109 °C (Pentan)

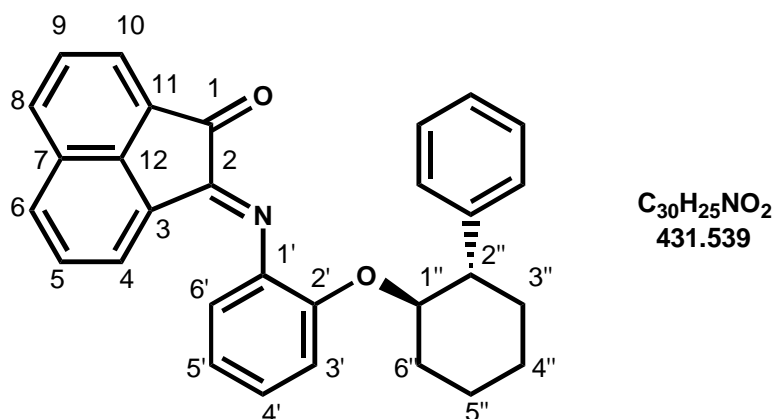
Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\delta = 8.17$ (d , $J = 3.6$ Hz, 1 H); 8.15 (d , $J = 2.4$ Hz, 1 H); 7.99 (d , $J = 8.2$ Hz, 1 H); 7.80 (dd , $J = 8.1$, 7.2 Hz, 1 H); 7.45 (dd , $J = 8.2$, 7.3 Hz, 1 H); 7.19 (m , 1 H), 7.06 – 6.96 (m , 4 H); 3.96 (ddd , $J = 10.4$, 10.4, 4 Hz, 1 H, H-C(2')); 2.08 (m , $J = 12.8$ Hz, 1 H); 1.48 (ddd , $J = 13.1$, 6.6, 3.3 Hz, 1 H); 1.63 – 1.45 (m , 3 H); 1.36 (m , 1 H); 1.13 (m , 1 H); 0.97 – 0.65 (m , 2 H); 0.8 (d , $J = 6.7$ Hz, 3 H); 0.4 (d , $J = 7.0$ Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz, APT) : $\delta = 189.4$ (s , C=O); 160.1 (s , C=N); 145.8 (s); 142.6 (s); 140.7 (s); 131.7 (d); 130.4 (s); 130.3 (s); 128.7 (d); 127.7 (2 x d); 127.5 (s); 125.4 (d); 123.0 (d); 121.5 (d); 120.7 (d); 119.5 (d); 114.6 (d); 77.5 (d , C(2')); 47.3 (d); 39.7 (t); 33.9 (t); 30.9 (d); 25.1 (d); 23 (t); 21.7 (d); 20.0 (q); 15.9 (q); 15.0 (q).

ESI-MS : 412.23 $[\text{MH}]^+$, 434.21 $[\text{MNa}]^+$ Berechnet für ($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_2 + \text{H}^+$) : 412.2271

(+)-2-((2-(((1*R*, 2*S*)-2-Phenylcyclohexyl)oxy)phenyl)imino)-1(2*H*)-acenaphthylenon



(+)-50

In einen 100 ml Rundkolben mit aufgesetzten Stickstoffballon gibt man 105 mg (0.576 mmol) Acenaphthenchinon, 200 mg (0.748 mmol) (-)-2-(*trans*-2'-Phenylcyclohexyloxy)anilin ((-)-**48**), 1 Tropfen Ameisensäure, 2 g Molekularsieb 4 Å sowie 10 ml Dichlormethan und rührt die Reaktionsmischung während 6 Tagen bei RT unter Argon. Zur Aufarbeitung wird filtriert, der Rückstand mehrmals mit insgesamt 100 ml Dichlormethan nachgewaschen und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Das erhaltene Öl wird säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Diethylether/Pentan 1:1) aufgetrennt. Man erhält 187 mg (η = 75 %) des roten Monoimins (+)-**50**.

R_f (Diethylether : Pentan 1:1) : 0.35

$[\alpha]_D^{24} = + 73.3^\circ$ ($c = 0.49$, CHCl₃)

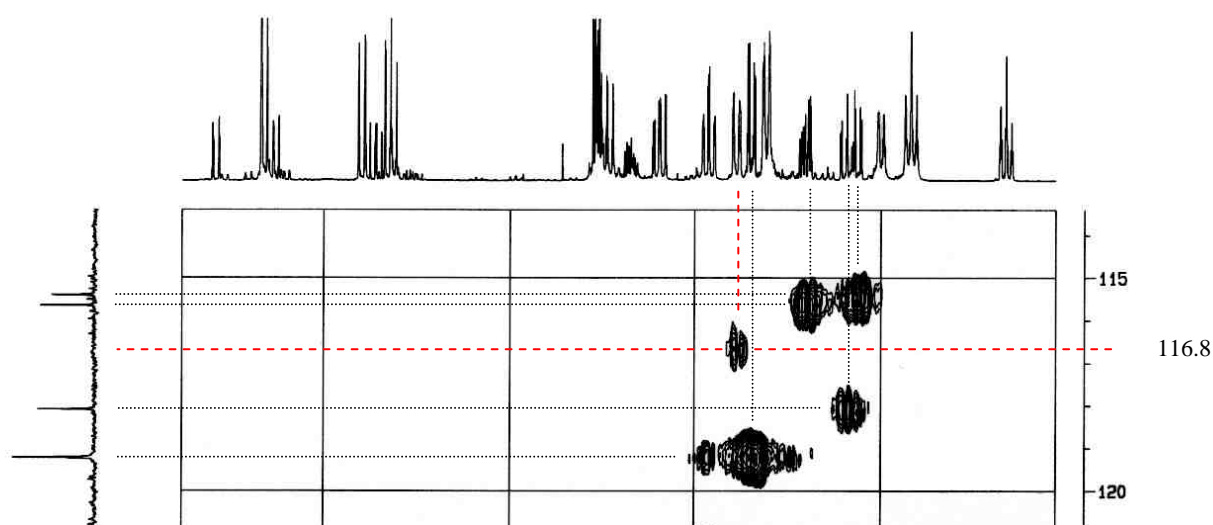
Spektroskopische Eigenschaften

Die Zuordnung erfolgte mittels 500 MHz COSY und 500/125.76 MHz HETCOR-NMR Experimente. Es sind zwei Isomere ersichtlich.

Einzelne ¹³C-NMR Signale sind durch diese Experimente nicht mit Sicherheit zuzuordnen. Im folgenden sind eindeutig zugeordnete Signale angeben. Alle andere Signale werden zusammengefasst.

Eine Moleküldynamik in der NMR-Zeitskala bewirkt, dass ein ^{13}C -NMR Signal der Hauptkomponente im ^{13}C -NMR Spektrum nicht ersichtlich ist. Auf ein Signal kann geschlossen werden, da ein Kreuzpeak im HETCOR-Experiment ersichtlich ist, welcher zwar einem Protonensignal zugeordnet werden kann, welcher aber kein entsprechendes ^{13}C -Signal aufweist. Es ist daher anzunehmen, dass es sich um ein sehr breites Signal handelt, welches somit scheinbar verschwindet.

Die Zuordnung von C(3') ist problematisch ! Gemäss Kreuzpeak ergibt sich das unsichtbare Signal bei 116.8 ppm



Schema 8-1 : Auszug aus dem HETCOR-Experiment an (+)-50

Hauptisomer

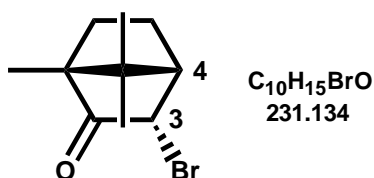
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ = 8.16 (*d*, J = 7.5 Hz, 2 H, H-C(10) und H-C(8)); 7.90 (*d*, J = 7.9 Hz, 1 H, H-C(4)); 7.82 (*t*, J = 7.6 Hz, 1 H, H-C(9)); 7.24 (*dd*, J = 8.3, 7.2 Hz, 1 H, H-C(5)); 7.10 (*ddd*, J = 8.2, 7.5, 1.7 Hz, 1 H, H-C(4')); 6.96 (*td*, J = 7.6, 1.2 Hz, 1 H, H-C(5')); 6.89 (*dd*, J = 8.2, 1.1 Hz, 1 H, H-C(3')); 6.85 (*dd*, J = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, H-C(6')); 6.81 (*dd*, J = 8.0, 1.1 Hz, 2 H, H-C(2'') und H-C(6'')); 6.50 (*d*, J = 7.2 Hz, 1 H, H-C(6)); 6.42 (*t*, J = 7.7 Hz, 2 H, H-C(3'') und H-C(5'')); 6.17 (*tt*, J = 7.4, 1.3 Hz, 1 H, H-C(4'')); 4.18 (*td*, J = 10.1, 4.1 Hz, 1 H, H-C(1'')); 2.54 (*ddd*, J = 12.5, 10.1, 3.6 Hz, 1 H, H-C(2'')); 2.26 (*m*, 1 H, H-C(6')); 1.81 (*m*, 1 H, H-C(5'')); 1.73 (*m*, 1 H, H-C(3'')); 1.50 (*m*, 1 H, H-C(3'')); 1.39 (*m*, 2 H, H-C(5') und H-C(6')); 1.32 – 1.24 (*m*, 2 H, H-C(4')).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.76 MHz) : δ = 189.9 (*s*, C(1)); 160.2 (*s*, C(2)); 131.8 (*d*, C(10)); 128.6 (*d*, C(4)); 128.1 (*d*, C(9)); 127.9 (*d*, C(5)); 127.7 (*d*, C(6)); 127.2 (*d*, C(3'') und C(5'')); 127.0 (*d*, C(2'') und C(6'')); 125.3 (*d*, C(4')); 125.1 (*d*, C(4'')); 121.7 (*d*, C(5')); 121.7 (*d*, C(8)); 119.2 (*d*, C(6')); 116.8 (*d*, C(3')); 81.1 (*d*, C(1'')); 50.5 (*d*, C(2')); 33.2 (*t*, C(3'')); 31.8 (*t*, C(6'')); 25.9 (*t*, C(4'')); 24.6 (*t*, C(5')).

Nebenisomer

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) : δ = 8.29 (*dd*, J = 8.4, 0.7 Hz, 1 H); 8.13 (*dd*, J = 7.0, 0.6 Hz, 1 H); 7.86 (*dd*, J = 8.3, 7.0 Hz, 1 H); 7.28 – 7.25 (*m*, 4 H); 7.19 – 7.15 (*m*, 2 H); 6.73 – 6.69 (*m*, 3 H); 6.61 – 6.55 (*m*, 3 H); 4.15 (*td*, J = 10.3, 4.0 Hz, 1 H, H-C(1'')); 2.85 (*ddd*, J = 12.5, 10.2, 3.8 Hz, 1 H, H-C(2'')); 2.42 – 2.36 (*m*, 1 H, H-C(6')), 2.01 – 1.86 (*m*, 2 H); 1.84 – 1.24 (*m*, 4H); 0.88 (*t*, J = 7.2 Hz, 1 H).

ESI-MS : 432.20 $[\text{MH}]^+$, 454.28 $[\text{MNa}]^+$ Berechnet für $(\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_2 + \text{H}^+)$: 432.1958

(+)-(1*R*, 3*S*, 4*S*)-3-Brom-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on**(-)-51**

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffballon legt man 10.3 g (67.66 mmol) (+)-Campher vor, spült mit Stickstoff und gibt anschliessend 25 ml Essigsäure zu. Die Reaktionsmischung wird auf 80 – 90 °C erwärmt und langsam eine Lösung aus 4 ml (78.14 mmol) Brom in 4 ml Essigsäure zugetropft. Die tiefrote Färbung der Lösung (Brom) sollte dabei nach jeder Zugabe gerade nicht mehr bestehen bleiben.

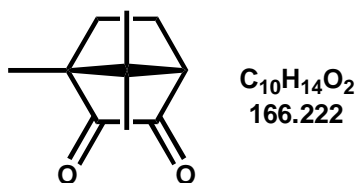
Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch über Nacht bei 80 °C weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird das gesamte Reaktionsgemisch in einen Tropftrichter transferiert und langsam in 60 ml Eiswasser eingetropft. Dabei fällt das Bromid (-)-51 als weisser Feststoff aus. Das Rohprodukt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Dieser Rückstand wird auf einem Büchnerfilter an der Luft für die Dauer eines Tages getrocknet. Eine Umkristallisation aus 95 % Ethanol liefert 5.835 g ($\eta = 37.5\%$) des Bromids (-)-51.

Smp. : 77 °C (EtOH) $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +136^\circ$ ($c = 0.9$, EtOH)

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\delta = 4.63$ (*ddd*, $J = 4.7, 2, 0.9$ Hz, 1 H, H-C(3)), 2.30 (*t*, $J = 4.6$ Hz, 1 H, H-C(4)), 2.09 (*ddd*, $J = 13.4, 9.5, 4$ Hz, 1 H), 1.87 (*m*, 1 H), 1.69 (*m*, $J = 12, 4$ Hz, 1 H), 1.43 (*ddd*, $J = 14.0, 9.2, 4.9$ Hz, 1 H), 1.08 (*s*, 3 H), 0.98 (*s*, 3 H), 0.94 (*s*, 3 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : $\delta = 212.3$ (*s*, C=O); 57.4 (*s*, C(1)); 53.8 (*d*, C(4)); 49.4 (*d*, C(3)); 45.7 (*s*, C(7)); 30.4 (*t*); 22.3 (*t*); 19.8 (*q*); 19.7 (*q*); 9.5 (*q*).

(-)-(1R, 4S)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dion**(-)-52***aus (+)-Campher*

In einen Zweihalskolben mit Rückflusskühler, aufgesetztem Kalziumchloridrohr und Magnetrührer gibt man 10 g (65.69 mmol) (+)-Campher, 12 g (108.15 mmol) Selendioxid und 15 ml Essigsäureanhydrid und hält die Reaktionsmischung für 4 Stunden bei 145 °C Badtemperatur unter gutem Rühren. Nach dem Abkühlen wird das Selen abfiltriert und mit wenig Essigsäure nachgewaschen. Anschliessend wird die filtrierte Lösung vorsichtig mit wässriger KOH Lösung neutralisiert. Dabei fällt ein rot-gelber Niederschlag aus, welcher mit Diethylether ausgewaschen wird. Die erhaltene tiefgelbe organische Phase wird bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 9.161 g (84 %) des Rohproduktes, welches durch Sublimation (50 mbar, 80 – 90 °C) weiter gereinigt werden kann. Man erhält 4.43 g (η = 41 %) des reinen Campherchinons ((-)-52) in Form gelber Nadeln.

aus 3-endo-Bromcampher ((-)-51)

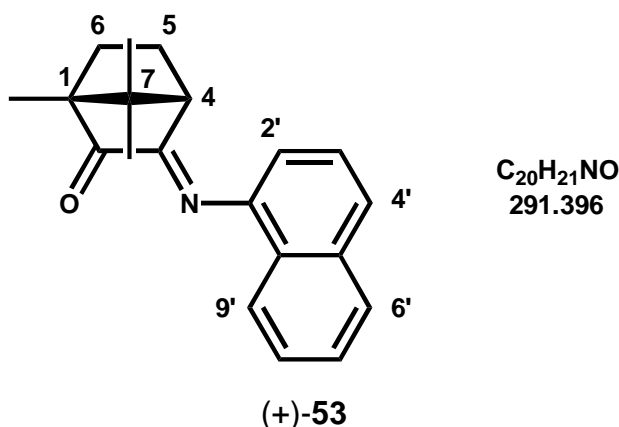
In einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungsfritte, Innenthermometer und Magnetrührer legt man 3 g (12.98 mmol) 3-endo-Bromcampher ((-)-51) und 7.8 g (52.04 mmol) Natriumjodid in 15.5 ml DMSO vor. Die Reaktionslösung wird unter gutem Rühren während 6 Stunden auf 150 °C erwärmt und dabei Luft (ca. 100 – 150 ml/min) eingeleitet. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man 5 ml Wasser sowie eine Spatelspitze Natriumthiosulfat zu. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat extrahiert, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und anschliessend über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen wird der Rückstand säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Pentan/Ethylacetat) getrennt. Man erhält 1.172 g Campherchinon ((-)-52) (η = 54.4 %).

Smp. 199 °C

 $[\alpha]_D^{20} = -105.0^\circ$ ($c = 1$, Toluol)**Spektroskopische Eigenschaften**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.62$ (d , $J = 4$ Hz, 1 H), 2.3-1.5 (m , 4 H), 1.10 (s , 3 H), 1.06 (s , 3 H), 0.92 (s , 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : $\delta = 204.6$ (s , C=O); 202.6 (s , C=O); 58.6 (s); 58.0 (d), 42.5 (s), 30.0 (t), 22.3 (t), 21.0 (q); 17.4 (q), 8.7 (q).

(+)-(1*R*, 4*S*)-1,7,7-Trimethyl-3-(1-naphthylimino)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on

In einem Zweihalskolben mit Septum und Stickstoffballon legt man 3 g Molekularsieb 4Å und 1 g (6.02 mmol) (-)-Campherchinon ((-)-**52**) vor. Nach dem Spülen mit Stickstoff gibt man 10 ml wasserfreies Dichloromethan, 1.852 g (12.935 mmol) α -Naphthylamin und 2 Tropfen Ameisensäure zu. Die Reaktionsmischung wird anschliessend während 4 Tagen bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Molekularsieb abfiltriert und der feste Rückstand mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 20 ml Hexan verdünnt und dreimal mit jeweils 30 ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Diethylether/Pentan 1:1) aufgetrennt. Man erhält 1.40 g ($\eta = 80\%$) des gelb-orangen Monoimins (+)-**53**.

Smp. 153 °C

$[\alpha]_D^{24} = + 309.4^\circ$ (c = 0.16, Chloroform)

Spektroskopische Eigenschaften

Zwei Isomere ersichtlich, ein Protonensignal bei 2.94 ppm als Dublett mit $J = 4.7$ Hz kann dem minoritären Isomeren zugeordnet werden.

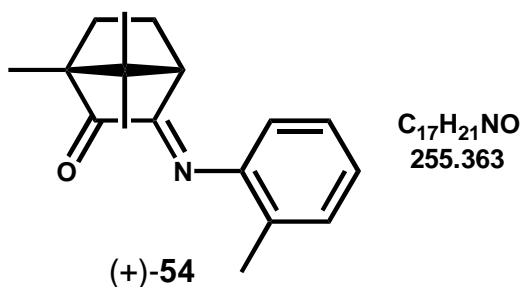
Das Verhältnis der Isomeren beträgt etwa 100 : 3.5 falls frisch hergestellten NMR-Lösungen ausgehend von Kristallen hergestellt wurden. Bei Lösungen von Rohprodukten übersteigt der Anteil des minoritären Isomeren nicht 10 %. Die Zuordnung der ^1H und ^{13}C -Signale erfolgte durch 500 MHz respektive 125 MHz HETCOR, APT, DEPT, NOE und COSY Experimente.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.88 - 7.83$ (*m*, 2 H, H-C(6') und H-C(9')); 7.67 (*d*, $J = 8.3$ Hz, 1 H, H-C(4')); 7.51 (*ddd*, $J = 8.2, 6.8, 1.4$ Hz, 1 H, H-C(7')); 7.47 – 7.41 (*m*, 2 H, H-C(3') und H-C(8')); 6.76 (*dd*, $J = 7.3, 1$ Hz, 1 H, H-C(2')); 2.68 (*d*, $J = 4.7$ Hz, 1 H, H-C(4)); 2.04 (*dddd*, $J = 12.9, 11.9, 4.8, 4.7$ Hz, 1 H, H_{exo}-C(5)); 1.88 (*ddd*, $J = 13, 12, 4.4$ Hz, 1 H, H_{exo}-C(6)); 1.74 (*ddd*, $J = 13.6, 9.1, 4.7$ Hz, 1 H, H_{endo}-C(6)); 1.62 (*ddd*, $J = 12.8, 9.3, 4.3$ Hz, 1 H, H_{endo}-C(5)); 1.15 (*s*, 3 H, Me-C(1)); 0.96 (*s*, 3 H); 0.95 (*s*, 3 H).

^{13}C -NMR (125.76 MHz, APT, CDCl_3) : $\delta = 206.0$ (*s*, C=O); 173.0 (*s*, C=N); 146.5 (*s*); 133.9 (*s*); 127.8 (*d*); 126.5 (*s*); 126.5 (*d*, C(7')); 125.8 (*d*, C(3')); 125.4 (*d*, C(8')); 125.1 (*d*, C(4')); 123.7 (*d*, C(2')); 58.3 (*s*, C(1)); 50.3 (*d*, C(4)); 44.4 (*s*, C(7)); 30.1 (*t*, C(6)); 24.6 (*t*, C(5)); 21.1 (*q*); 17.5 (*q*); 9.1 (*q*, Me-C(1)).

MS (EI) : 291 (M^+ , 19), 263 (29), 194 (17), 180 (100), 127 (24).

ESI-MS : 292.1695 $[\text{MH}]^+$ Berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO} + \text{H}]^+$: 292.1695

(+)-(1*R*)-1,7,7-Trimethyl-3-((2-methylphenyl)imino)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on

In einem Zweihalskolben mit Septum und Schutzgasballon legt man 2 g (12.03 mmol) Campherchinon ((-)-**52**) und 3.9 g Molekularsieb 4 Å vor und spült mit Argon. Anschliessend gibt man 20 ml trockenes Dichlormethan, 2.6 g (24.03 mmol) Toluidin und 2 Tropfen Ameisensäure zu. Die Reaktionsmischung wird während 4 Tagen bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Molekularsieb abfiltriert und der feste Rückstand mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 75 ml Hexan verdünnt und dreimal mit jeweils 75 ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Der so erhaltene gelbliche Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält somit 1.97 g (64.1%) des Monoimins (+)-**54** als gelbe Kristalle.

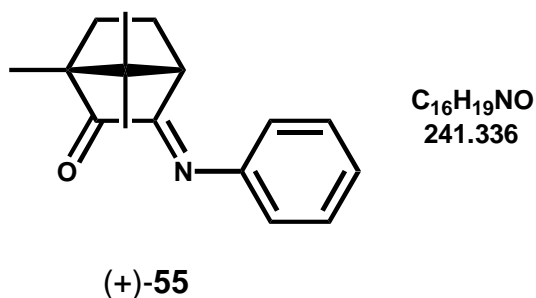
$$[\alpha]_D^{24} = +415.7^\circ \quad (c = 0.23, \text{Chloroform})$$

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.22 - 7.13$ (*m*, 2 H); 7.07 (*td*, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 1 H); 6.6 (*dd*, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H); 2.66 (*d*, $J = 4.6$ Hz, 1 H, H-C(4)); 2.16 (*s*, 3 H); 2.1 (*m*, 1 H); 1.86 (*ddd*, $J = 13.4, 11.9, 4.3$ Hz, 1 H); 1.69 (*ddd*, $J = 13.4, 9.2, 4.6$ Hz, 1 H); 1.58 (*ddd*, $J = 12.8, 9.2, 4.3$ Hz, 1 H); 1.12 (*s*, 3 H); 0.97 (*s*, 3 H); 0.94 (*s*, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, APT, CDCl_3) $\delta = 205.8$ (*s*, C=O); 171.6 (*s*, C=N); 148.8 (*s*); 130.5 (*d*); 128.8 (*s*); 126.1 (*d*); 124.9 (*d*); 117.9 (*d*); 58.3 (*s*); 50.2 (*d*); 44.4 (*s*); 30.2 (*t*); 24.4 (*t*); 21.1 (*q*); 17.8 (*q*); 17.6 (*q*); 9.1 (*q*).

MS (EI) : 255.6 (M^+ , 3), 226.9 (22), 158 (15), 145 (15), 143.9 (100), 95.2 (10), 91.1 (29), 65.2 (18).

(+)-(1*R*, 4*S*)-1,7,7-Trimethyl-3-(phenylimino)bicyclo[2.2.1]heptan-2-on

In einem Zweihalskolben mit Septum und Inertgasballon legt man 2 g (12.03 mmol) Campherchinon ((-)-**52**) und 5 g Molekularsieb 4Å vor und spült mit Argon. Anschliessend gibt man 2.4 g (25.87 mmol) Anilin sowie 2 Tropfen Ameisensäure gelöst in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan zu. Die Reaktionslösung wird anschliessend während 4 Tagen bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Molekularsieb abfiltriert und der feste Rückstand mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 50 ml Hexan verdünnt und dreimal mit jeweils 50 ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Der so erhaltene gelbliche Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert. Man erhält somit 2.902 g (η = 99.9 %) des Monoimins (+)-**55**.

Smp. : 104-105 °C (Pentan)

$[\alpha]_D^{24} = + 594.2^\circ$ ($c = 0.22$, Hexan)

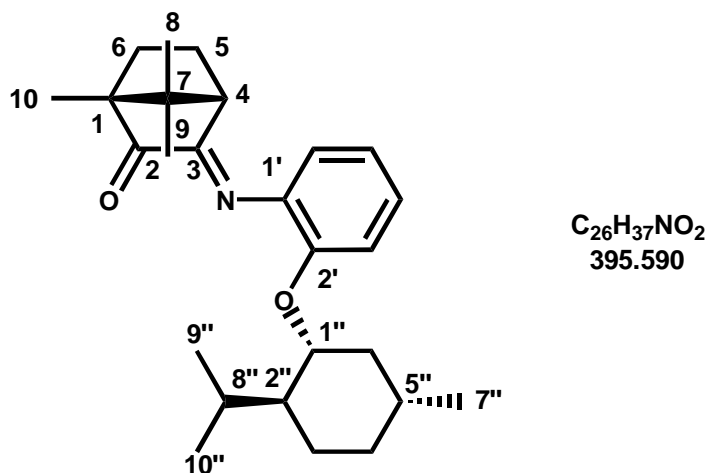
Spektroskopische Eigenschaften

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.38 (*t*, $J = 7.5$ Hz, 2 H, H-C(3')); 7.18 (*t*, $J = 7.4$ Hz, 1 H, H-C(4')); 6.93 (*d*, $J = 7.3$ Hz, 2 H, H-C(2')); 2.82 (*d*, $J = 4.7$ Hz, 1 H, H-C(4)); 2.2-1.5 (*m*, 4 H, H-C(5) und H-C(6)); 1.1 (*s*, 3 H); 1.00 (*s*, 3 H); 0.9 (*s*, 3 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 206.13 (*s*, C=O), 171.7 (*s*, C=N) 149.5 (*s*), 128.8 (*d*), 125.1 (*d*), 120.2 (*d*) 58.0 (*s*), 50.0 (*d*); 44.4 (*s*); 30.0 (*t*), 24.2 (*t*), 20.8 (*q*), 17.4 (*q*), 8.9 (*q*).

MS (EI) : 241 (M^+ , 15); 213 (59); 198 (14); 185 (20); 144 (40); 131 (38); 130 (100); 95 (28); 77 (98); 67 (21); 55 (17); 51 (33).

(+)-(1*R*, 4*S*)-3-((2-(((1*R*, 2*S*, 5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)phenyl)-imino)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on



(+)-56

In einen 50 ml Rundkolben gibt man 288 mg (1.73 mmol) (-)-Camperchinon ((-)-**52**), 643 mg (2.6 mmol) (-)-2-Methyloxyanilin ((-)-**46**), 10 ml wasserfreies Dichlormethan, einen Tropfen Ameisensäure sowie 1 g Molekularsieb 4Å. Die Reaktionsmischung wird unter Argon während drei Tagen bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Molekularsieb abfiltriert und der Rückstand dreimal mit insgesamt 60 ml Dichlormethan nachgewaschen. Die erhaltene Lösung wird bei vermindertem Druck eingeeengt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 9 :1) aufgetrennt. Man erhält 572 mg (η = 83 %) des Monoimins **(+)-56** als orange-roten Feststoff.

$$[\alpha]_D^{24} = +125.8^\circ \text{ (c = 0.69, CHCl}_3\text{)}$$

Spektroskopische Eigenschaften

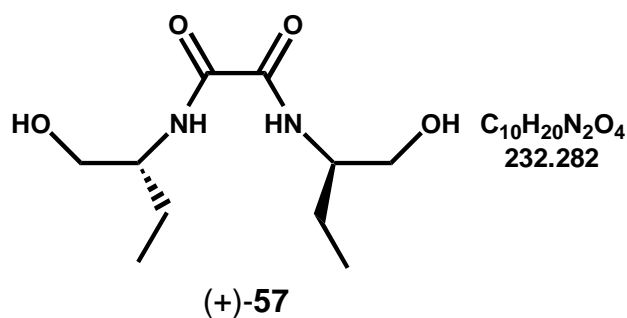
Die Strukturermittlung erfolgte mittels HETCOR, APT, COSY und NOE - NMR Experimente. Es sind drei Isomere ersichtlich. Nachfolgend ist das Hauptisomer beschrieben.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) : δ = 7.08 (*ddd*, J = 8.3, 7.3, 1.8 Hz, 1 H, H-C(3')); 6.97 (*dd*, J = 8.3, 1.3 Hz, 1 H, H-C(4')); 6.92 (*ddd*, J = 7.5, 1.3 Hz, 1 H, H-C(5')); 6.76 (*dd*, J = 7.7, 1.7 Hz, 1 H, H-C(6')); 4.01 (*ddd*, J = 10.6, 10.6, 4.2 Hz, 1 H, H-C(1')); 2.58 (*d*, J = 4.7 Hz, 1 H, H-C(4)); 2.2 (*m*, 1 H, H-C(5')); 2.1 (*m*, 1 H, H-C(2')); 1.95 (*m*, 1 H, H-C(5)); 1.83 (*dd*, J = 11.6, 9.7 Hz, 1 H, H-C(6)); 1.70 – 1.60 (*m*, 4 H, darin sind jeweils 1 H von H-C(5) und H-C(6) enthalten); 1.45 – 1.35 (*m*, 2 H); 1.10 (*s*, 3 H); 0.96 (*s*, 3 H); 0.92 (*s*, 3 H); 0.88 (*d*, J = 6.5 Hz, 3 H); 0.86 (*d*, J = 7 Hz, 3 H); 0.74 (*d*, J = 6.7 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , APT, 125.76 MHz) : δ = 206.2 (*s*, C=O); 172.8 (*s*, C=N); 147.5 (*s*); 140.9 (*s*); 125.5 (*d*); 121.0 (*d*); 120.8 (*d*); 115.7 (*d*); 79.2 (*d*, C(1')); 58.3 (*s*); 50.9 (*d*); 47.9 (*d*); 44.2 (*s*); 40.3 (*t*); 34.4 (*t*); 32.5 (*d*); 30.4 (*t*, C(6)); 25.7 (*d*); 23.7 (*t*, C(5)); 23.4 (*t*); 22.1 (*q*); 20.9 (*q*); 20.8 (*q*); 17.6 (*q*); 16.3 (*q*); 9.1 (*q*).

MS (EI) : 396 (MH^+ , 21), 395 (M^+ , 34), 367 (15), 284 (11), 247 (12), 230 (14), 228 (45), 201 (11), 160 (35), 147 (31), 146 (100), 145 (21), 133 (44), 109 (81), 95 (45), 83 (77), 81 (19), 69 (40), 67 (27), 57 (22), 55 (64).

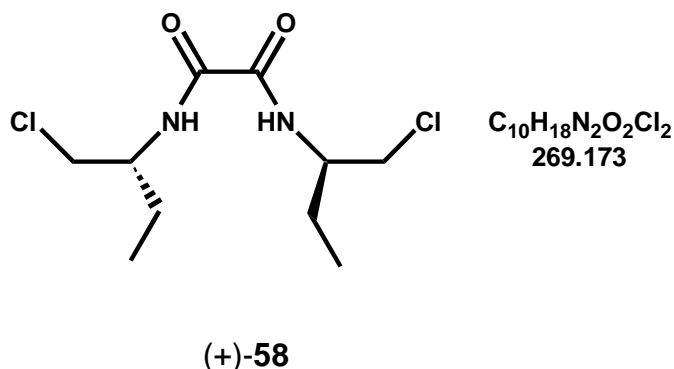
(+)-((1*R*)-1-(Hydroxymethyl)propyl)-2-(((1*R*)-1-(hydroxymethylpropyl)amino)-2-oxoacetamid



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und mechanischem Rührwerk gibt man 12.3 g (84.14 mmol) Oxalsäurediethylester, 15 g (168.27 mmol) (*R*)-(-)-2-Amino-1-butanol und 300 ml Toluol und erhitzt die Reaktionsmischung während 24 Stunden auf 80 °C. Nach dem Abkühlen wird das Rohprodukt abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 19.31 g (η = 98.9 %) des farblosen Bisamides (+)-57.

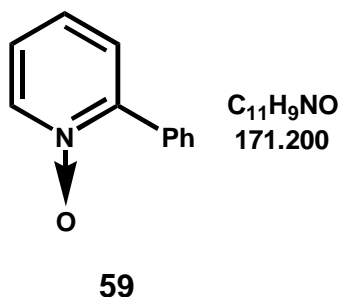
Smp. : 211 – 213 °C

(+)-((1*R*)-1-(Chlormethyl)propyl)-2-((1*R*)-1-(chlormethylpropyl)amino)-2-oxo-acetamid



In einem 500 ml Rundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und mechanischem Rührwerk legt man 15.39 g (66.29 mmol) des Bisamides (+)-**57** und 200 ml Toluol vor. Anschliessend wird unter Eiskühlung 39.43 g (331.43 mmol) Thionylchlorid innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Danach wird das Kühlbad durch ein Ölbad ersetzt und die Reaktionsmischung unter weiterem guten Rühren während 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der weisse Niederschlag abfiltriert, die Mutterlauge auf etwa zwei Drittel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und erneut abfiltriert. Die vereinten Filtrate werden aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält nach dem Trocknen 17 g (η = 95.6 %) des Dichlorides (+)-**58** als farblosen Feststoff.

Smp. : 191 – 193 °C

2-Phenylpyridin-*N*-oxid

Zu 10 g (64.4 mmol) 2-Phenylpyridin in 180 ml trockenem Chloroform gibt man 18.2 g (105.46 mmol) meta-Chlorperbenzoesäure (mCPBA). Die Reaktionsmischung wird für 4 Tage bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit wässriger NaOH-Lösung gewaschen, die organischen Phasen abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend auf ca. 60 ml eingeeengt. Man fügt Hexan bis zu einer schwachen Trübung zu und lässt im Kühlfach auskristallisieren. Nach dem Abfiltrieren wird die Mutterlauge eingeeengt und erneut im Kühlfach auskristallisiert. Man erhält insgesamt 9.52 g (η = 86.3 %) des *N*-Oxids **59** als farblose Nadeln.

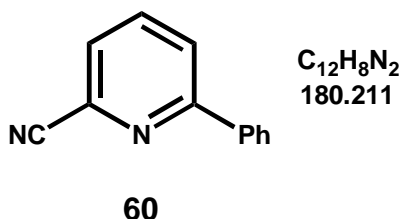
Smp. : 158 - 159.5 °C.

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 8.35 (*m*, J = 6.6 Hz, 1 H); 7.82 (*dd*, J = 7.6, 1.6 Hz, 2 H); 7.51 – 7.35 (*m*, 4 H); 7.32 (*td*, J = 7.6, 1.3 Hz, 1 H); 7.20 (*m*, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 149.1 (*s*); 140.3 (*d*); 132.5 (*s*); 129.4 (*d*); 129.1 (*d*); 128.1 (*d*); 127.2 (*d*); 125.5 (*d*); 124.4 (*d*).

MS (EI) : 171.85 (M^+ , 14), 170.85 (57), 169.85 (100), 142.9 (21), 142.0 (35), 141 (22.5), 117 (65), 115 (34), 89 (16), 78 (20), 63 (20), 51 (22).

6-Phenyl-2-pyridincarbonitril

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, aufgesetztem Argon-Ballon und Septum legt man 4 g (23.36 mmol) 2-Phenylpyridin-*N*-oxid (**59**) vor und flutet mit Argon und gibt 40 ml wasserfreies Dichlormethan zu. Nach langsamer Zugabe von 2.52 g (23.36 mmol) *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid wird während 2.5 Stunden unter Rühren bei RT belassen. Anschliessend gibt man 2.78 g (28.04 mmol) Trimethylsilylcyanid (TMSCN) in kleinen Portionen zu und erwärmt die Reaktionslösung während 2 Tagen unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen werden vorsichtig 30 ml einer gesättigten Natriumcarbonatlösung zugegeben, die wässrige Phase abgetrennt und noch dreimal mit jeweils 30 ml Dichlormethan ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und die Lösung bei vermindertem Druck eingeeengt. Die Reinigung des Rohproduktes durch säulenchromatographische Trennung (SiO₂, Laufmittel Diethylether) liefert 1.997 g (η = 94.4 %) des Nitrils **60**.

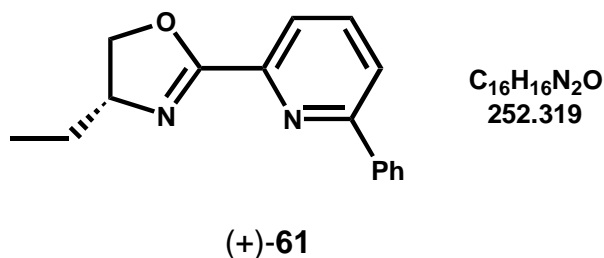
R_f (Diethylether) : 0.7

Spektroskopische Eigenschaften

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 8.05 - 7.99 (*m*, 2 H); 7.95 (*dd*, *J* = 8.1, 1 Hz, 1 H); 7.88 (*dd*, *J* = 8.1, 7.6 Hz, 1 H); 7.62 (*dd*, *J* = 7.6, 1 Hz, 1 H); 7.54 - 7.45 (*m*, 3 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 158.8 (*s*, C≡N), 137.7 (*d*), 137.1 (*s*), 133.7 (*s*), 130.0 (*d*), 128.9 (*d*), 126.9 (*d*), 126.5 (*d*), 123.4 (*d*), 117.4 (*s*).

MS (EI) : 181.85 (5), 180.85 (36), 179.85 (100), 178.85 (44), 153 (8), 126 (5), 76 (8).

(+)-((4*R*)-4-Ethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)-6-phenylpyridin

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Argon-Ballon werden 1 g (5.52 mmol) 2-Cyano-6-phenylpyridin (**60**) und 37 mg (2.5 Mol%) Zinkacetat Dihydrat vorgelegt. Nach dem Fluten mit Argon gibt man 5 ml Chlorbenzol zu und erhitzt während 2 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen gibt man in einer Portion 641 mg (7.18 mmol) (*R*)-(-)-2-Amino-1-butanol zu. Der Inertgasballon wird nun gegen einen Blasenähler ausgetauscht und die Reaktionsmischung während 25 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Eine erfolgreiche Umsetzung kann durch Nachweis des entweichenden Ammoniaks festgestellt werden. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer vollständig eingengt. Das Rohprodukt wird durch säulenchromatographische Trennung (Silikagel, Laufmittel Diethylether) vorerst von Nebenprodukten abgetrennt und anschliessend aus wenig Hexan/Ethylacetat umkristallisiert.

Man isoliert somit 775 mg (η = 55.6 %) des Pyridinoxazolines (+)-**61** als farblosen Feststoff.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +97.16^{\circ} (c = 1, \text{Hexan, korrigiert})$$

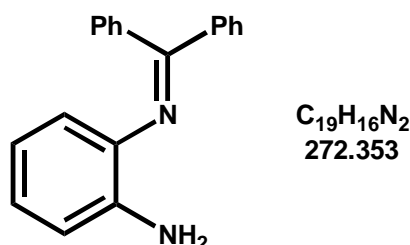
Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 8.10 - 7.95 (*m*, 3 H); 7.88 - 7.75 (*m*, 2 H); 7.50 - 7.35 (*m*, 3 H); 4.60 (*dd*, J = 9.6, 8.1 Hz, 1 H); 4.33 (*m*, 1 H); 4.18 (*t*, J = 8.1 Hz, 1 H); 1.84 (*m*, 1 H); 1.65 (*m*, 1 H); 1.04 (*t*, J = 7.4 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 162.8 (*s*); 157.4 (*s*); 146.9 (*s*); 138.6 (*s*); 137.1 (*d*); 129.1 (*d*); 128.6 (*d*); 127.1 (*d*); 122.3 (*d*); 122.1 (*d*); 72.6 (*t*); 68.2 (*d*); 28.5 (*t*); 10.0 (*q*).

MS (EI) : 253 (MH^+ , 8), 252 (M^+ , 33), 224 (28), 223 (100), 195 (36), 181 (10), 179 (11), 168 (53), 154 (22), 153 (10), 127 (24).

***N*-(Diphenylmethylen)-1,2-diaminobenzol**



62

Die Synthese erfolgt in Analogie einer bereits beschriebenen Methode von BILLMANN.¹⁴⁵ In einem 100 ml Rundkolben erhitzt man 1 g (9.247 mmol) 1,2-Phenylendiamin, 5.06 g (27.741 mmol) Benzophenon und 126 mg (0.925 mmol) Zink(II)chlorid in 60 ml Toluol am Wasserabscheider während 24 Stunden. Der abgekühlten Reaktionsmischung werden 20 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und mit insgesamt 350 ml Diethylether mehrmals ausgezogen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der braune zähflüssige Rückstand wird bei vermindertem Druck im Kugelrohrföfen bei 150 °C destilliert. Man erhält 2.51 g (η = quantitativ) des Monoimins **32**.

R_f (CH_2Cl_2) : 0.3 Sdp._{0.2} : 150 °C

Spektroskopische Eigenschaften

2 Isomere ersichtlich : Hauptisomer (H) / Nebenisomer (N).

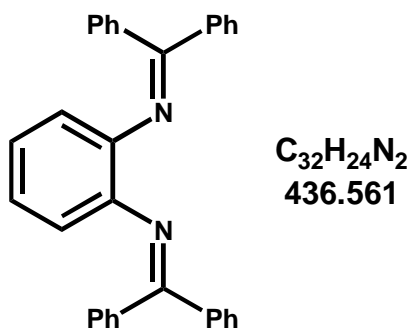
$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.78 (scheinbar *d*, J = 7 Hz, 2 H, (H)); 7.68 (scheinbar *d*, J = 7.3 Hz, 2 H, (N)); 7.52 – 7.12 (*m*, je 8 H von (H) und (N)); 6.97 (scheinbar *d*, J = 6.7 Hz, 2 H, (N)); 6.81(*td*, J = 7.6, 1.3 Hz, 1 H, (H)); 6.74 – 6.66 (*m*,

1 H von (H) und 2 H von (N)); 6.40 (*td*, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1 H, (H)); 6.17 (*dd*, $J = 7.9, 1.2$ Hz, 1 H, (H)); 3.9 (*br s*, 2 H, NH₂, (H)); 1.7 (*br s*, 2 H, NH₂, (N)).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : $\delta = 168.3$ (s, C=N, (H)); 167.2 (s, C=N, (N)); 141.5 (s, (N)); 140.0 (s, (H)); 139.8 (s, (N)); 139.6 (s, (H)); 137.4 (s, (H)); 136.9 (s, (N)); 136.2 (s, (H)); 130.5 (*d*, (H)); 130.1 (*d*, (N)); 129.2 (*d*, (H)); 128.9 (*d*, (H)); 128.7 (*d*, (H)); 128.4 (*d*, (N)); 128.3 (*d*, (N)); 128.2 (*d*, (N)); 128.0 (*d*, (H)); 127.8 (*d*, (N)); 127.6 (*d*, (N)); 127.4 (*d*, (N)); 126.2 (*d*, (N)); 124.8 (*d*, (H)); 123.1 (*d*, (N)); 120.8 (*d*, (N)); 119.6 (*d*, (H)); 117.7 (*d*, (H)); 114.7 (*d*, (H)).

MS (EI) : 273 (MH⁺, 11); 272 (M⁺, 20); 196 (49); 195 (100); 165 (18); 92 (77); 77 (43); 65 (77); 51 (28).

***N,N*-Bis(diphenylmethylen)-1,2-diaminobenzol**



63

In einem 50 ml Rundkolben erhitzt man 0.5 g (4.6 mmol) 1,2-Phenylendiamin, 4.212 g (23.2 mmol) Benzophenon und 87 mg (0.46 mmol) Toluol-4-sulfonsäure in 50 ml Toluol am Wasserabscheider während 7 Tagen. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Dichlormethan) aufgetrennt. Man erhält 1.005 g ($\eta = 50$ %) des Diimins **33** und 351 mg ($\eta = 28$ %) des Monoimins **32**.

Diimin : R_f (CH₂Cl₂) : 0.52

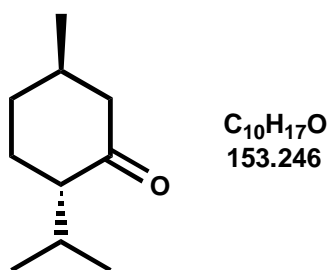
Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.68 (*m*, J = 7.0 Hz, 4 H); 7.42 - 7.36 (*m*, J = 7.3 Hz, 2 H); 7.35 – 7.18 (*m*, 12 H); 6.96 (*m*, J = 6.7 Hz, 4 H); 6.71 (scheinbar *dd*, J = 5.9, 3.4 Hz, 2 H); 6.49 (scheinbar *dd*, J = 5.8, 3.4 Hz, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 167.3 (s, C=N); 141.6 (s); 139.8 (s); 136.8 (s); 132.3 (*d*); 130.2 (*d*); 129.9 (*d*); 129.2 (*d*); 128.5 (*d*); 128.2 (*d*); 127.8 (*d*); 127.6 (*d*); 123.2 (*d*); 120.8 (*d*).

MS (EI) : 438 (MH^+ , 74); 437 (M^+ , 12); 281 (20); 269 (25); 256 (56); 254 (20); 195 (26); 179 (49); 178 (33); 167 (23); 166 (28); 165 (100); 152 (88); 151 (38), 141 (28); 77 (69).

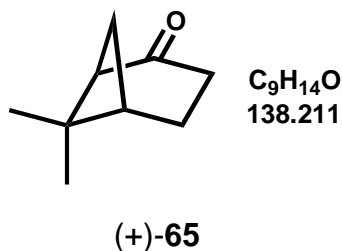
(-)-(2*R*, 5*S*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanon



(-)-**64**

Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode in „Reaktionen und Synthesen“ von L. F. Tietze und Th. Eicher hergestellt.¹⁴⁶

Man erhält das Produkt durch Oxidation von (-)-Menthol mit Pyridiniumchlorochromat auf Aluminiumoxid (PCC) in 80% Ausbeute. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

(+)-(1*R*, 5*S*)-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-on

In einem Sulfonierkolben mit Gaseinlassfritte, Innenthermometer, Septum, Gasauslassrohr und Magnetrührer werden 10 g (73.4 mmol) (-)- β -Pinen in 20 ml Methanol und 20 ml Chloroform vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Trockeneis/Acetonbad) gekühlt. In die gut gerührte und gekühlte Reaktionslösung wird nun Ozon eingeleitet (Fischer-Ozonisator, 30 l Sauerstoff/Std., Leistungsregler auf ca. 0.5 A) bis eine blaue Farbe des Reaktionsgemisches bestehen bleibt (etwa 3 - 3.5 Stunden). Anschliessend lässt man noch für 20 Minuten reinen Sauerstoff einleiten, die Reaktionsmischung entfärbt sich und man gibt 23.4 g (0.376 mol) Dimethylsulfid zur gut gekühlten Reaktionslösung. Anschliessend wird das Kühlbad zu entfernt und über Nacht auf langsam auf RT erwärmt und noch für zwei weitere Tage bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung bei vermindertem Druck eingeeengt und anschliessend der Rückstand in 25 ml Diethylether aufgenommen. Diese Lösung wird für 15 Minuten mit einer 5 %igen wässrigen Eisensulfatlösung gut gerührt, danach abgetrennt und die organische Phase zweimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Einengen bei vermindertem Druck wird der Rückstand am Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhält somit 8.388 g ($\eta = 82.75\%$) (+)-Nopinon ((+)-**65**) als farbloses viskoses Öl.

Sdp₂₀ : 80 - 82 $^{\circ}\text{C}$.

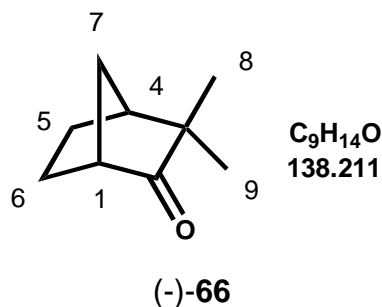
$[\alpha]_{23}^D = +29.6^{\circ}$ ($c = 1.32$, CHCl_3)

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.65 - 2.48$ (*m*, 3 H); 2.39 – 2.29 (*ddd*, $J = 19, 9, 2.5$ Hz, 1 H); 2.24 (*ddd*, $J = 8.5, 6.4, 2.1$ Hz, 1 H); 2.10 – 1.90 (*m*, $J = 4, 2.1$ Hz, 2 H); 1.58 (*d*, $J = 10.1$ Hz, 1 H); 1.32 (*s*, 3 H), 0.86 (*s*, 3 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 215.0 (s, C=O); 57.9 (d); 41.1 (s); 40.3 (d); 32.7 (t); 25.8 (q); 25.2 (t); 22.0 (q); 21.3 (t).

(-)-(1R, 4S)-3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on



In einem Sulfonierkolben mit Gaseinlassfritte, Innenthermometer, Septum, Gasauslassrohr und Magnetrührer werden 10 g (73.4 mmol) (-)-Camphen in 120 ml Methanol und 20 ml Chloroform vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Trockeneis/Acetonbad) gekühlt. In die gut gerührte und gekühlte Reaktionsmischung wird nun Ozon eingeleitet (Fischer-Ozonisator, 30l Sauerstoff/Std., Leistungsregler auf ca. 0.5 A) bis eine blaue Farbe des Reaktionsgemisches besteht (etwa 3 - 3.5 Stunden).

Anschliessend lässt man noch für 20 Minuten reinen Sauerstoff einleiten, die Reaktionsmischung entfärbt sich und man gibt 23.4 g (0.376 mol) Dimethylsulfid zur gut gekühlten Reaktionslösung. Anschliessend wird das Kühlbad entfernt, über Nacht langsam auf RT erwärmt und noch für zwei weitere Tage bei RT gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung bei vermindertem Druck eingeeengt und anschliessend der Rückstand in 25 ml Diethylether aufgenommen. Diese Lösung wird für 15 Minuten mit einer 5 %igen wässrigen Eisensulfatlösung gut gerührt, danach abgetrennt und die organische Phase zweimal mit jeweils 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Einengen bei vermindertem Druck wird der Rückstand am Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhält somit 7.416 g (η = 81.3%) des Camphenilons ((-)-**66**) als eine klare, bei RT erstarrende Flüssigkeit.

Sdp₂₀ : $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Smp. $35 - 36\text{ }^{\circ}\text{C}$

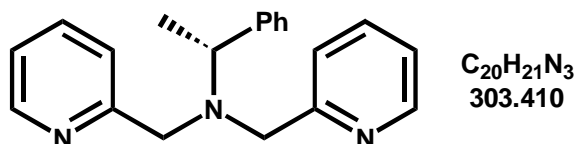
$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -51.2^{\circ}$ ($c = 1.2$, Ethanol)

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 2.56 (*m*, 1 H); 2.31 (*br s*, 1 H); 1.98 (*m*, J = 10.7, 2.1, 1.5 Hz, 1 H); 1.90 – 1.74 (*m*, 2 H); 1.61 (*m*, 1 H); 1.50 – 1.40 (*m*, 2 H); 1.05 (*s*, 3 H); 1.02 (*s*, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 221.9 (*s*, C=O); 49.6 (*d*); 46.5 (*s*); 45.7 (*d*); 34.6 (*t*); 24.1 (*t*); 22.8 (*t*); 22.7 (*q*); 21.0 (*q*).

(+)-(1*R*)-1-Phenyl-*N,N*-bis(2-pyridinylmethyl)-1-ethylamin



67

Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode von KARLIN¹⁴⁷ hergestellt. Eine Lösung von 4.75 g (29 mmol) Picolylchlorid-Hydrochlorid in 15 ml deionisiertem Wasser wird auf annähernd 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung gibt man unter gutem Rühren 1.2 g (30 mmol) Natronlauge (in 6 ml Wasser). Unter weiterem Rühren gibt man 1.76 g (14.5 mmol) *R*-(+)-Phenylethylamin in 25 ml Dichlormethan zu. Das Reaktionsgemisch wird während zwei Tagen bei 40 °C gerührt. Während dieser Zeit gibt man noch einmal 1.2 g (30 mmol) Natronlauge (in 6 ml Wasser) zu.

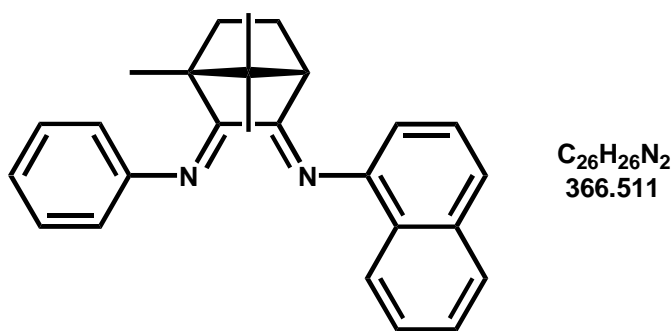
Die Lösung wird mit 13 ml Natronlauge (13 % in Wasser) gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und die organische Lösung eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Diethylether/Methanol 3:1) aufgetrennt. Man erhält 0.1 g (η = 3 %) des Produktes **67**.

R_f (Diethylether/ Methanol 3:1) : 0.56

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) : δ = 8.49 (*d*, 2 H); 7.72 – 7.05 (*m*, 13 H); 3.76 (*s*, 4 H); 2.65 (*q*, 1 H); 1.42 (*d*, 3 H).

(+)-*N*-((1*S*, 4*R*)-4,7,7-Trimethyl-3-(phenylimino)bicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-aminonaphthalen



(+)-**72**

In einem Dreihalskolben mit Septum, Tropftrichter, Stickstoffballon und Innenthermometer legt man 2.36 g (9.242 mmol) Campherchinonmono-1-naphthylimin (+)-**53** vor und spült mit Schutzgas. Anschliessend gibt man 25 ml wasserfreies Toluol und 3.6 g (38.66 mmol) Anilin zu und kühlt auf 0 °C. Zur gut gekühlten Lösung gibt man innerhalb von 30 Minuten unter gutem Rühren und weiterem Kühlen 1.7 g (8.96 mmol) Titan-tetrachlorid in 5 ml Toluol zu. Im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung während 6 Tagen bei RT weitergerührt.

Zur Aufarbeitung wird vorsichtig 40 ml Wasser und dann 75 ml Diethylether zugegeben, die organische Phase mit ges. Natriumchloridlösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Eine säulenchromatographische Auftrennung (SiO_2 , Laufmittel Pentan/Diethylether 3:1) liefert 2.566 g (η = 75.8 %) des Diimins (+)-**72** als gelben Feststoff.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 479.5^\circ$ ($c = 0.17$, Hexan)

Spektroskopische Eigenschaften

Zwei Isomere ersichtlich :

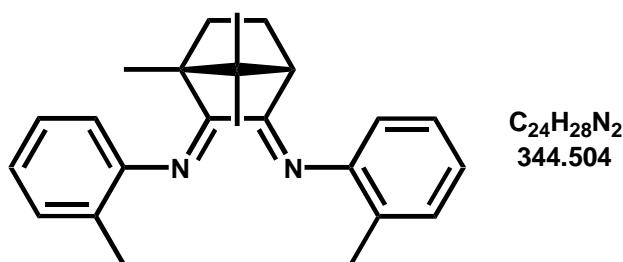
Hauptisomer (H) / Nebenisomer (N).

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.97 (*dd*, J = 8, 1 Hz, 1 H, (N)); 7.85 (*d*, J = 7.3 Hz, 1 H, (N)); 7.73 (*d*, J = 8.2 Hz, 1 H, (H)); 7.62 (*d*, J = 8.2 Hz, 1 H, (N)); 7.53 (*d*, J = 8.2 Hz, 1 H, (H)); 7.53 – 7.20 und 6.95 – 6.88 (*m*, je 8 H von (H) und (N)); 7.10 – 7.03 (*m*, 1 H, (N)); 6.81 (*dd*, J = 7.3, 0.9 Hz, 1 H, (H)); 6.59 (*dd*, J = 7.2, 1 Hz, 1 H, (H)); 2.66 (*d*, J = 4.3 Hz, 1 H, (H)); 2.47 (*d*, J = 4.6 Hz, 1 H, (N)); 2.10 – 1.62 (*m*, je 4 H von (H) und (N)); 1.24 (*s*, 3 H, (H)); 1.05 (*s*, 3 H, (N)); 1.01 (*s*, 3 H, (H)); 0.95 (*s*, 3 H, (H)); 0.79 (*s*, 3 H, (N)); 0.65 (*s*, 3 H, (N)).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 171.0 (*s*, C=N); 167.6 (*s*, C=N); 151.0 (*s*), 148.8 (*s*); 130.1 (*d*); 129.6 (*d*); 129.4 (*s*); 125.7 (*d*); 125.6 (*d*); 125.4 (*s*); 124.0 (*d*); 122.3 (*d*); 117.6 (*d*); 116.8 (*d*); 54.9 (*s*); 50.5 (*d*); 45.3 (*s*); 32.5 (*t*); 24.4 (*t*); 20.6 (*q*); 17.7 (*q*); 11.1 (*q*).

MS (CI) : 367.35 (MH^+ , 100); 366.45 (M^+ , 34); 317.35 (22).

(+)-*N*-(2-Methylphenyl)-*N*-((1*R*, 4*S*)-1,7,7-trimethyl-3-((2-methylphenyl)imino)-bicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)amin



(+)-73

In einem Dreihalskolben mit Septum, Tropftrichter, Stickstoffballon und Innenthermometer legt man 1.8 g (7.05 mmol) Campherchinonmonotolylimin (+)-**54** vor und spült mit Stickstoff. Anschliessend gibt man 25 ml wasserfreies Toluol und 4.54 g (42.37 mmol) o-Toluidin zu und kühlt auf 0 °C. Zur gut gekühlten Lösung gibt man innerhalb von 30 Minuten unter gutem Rühren und weiterem Kühlen 1.9 g (9.9 mmol) Titan-tetrachlorid in 7 ml Toluol zu. Im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionsmischung während 1 Woche bei RT weitergerührt.

Zur Aufarbeitung wird vorsichtig 15 ml Wasser und dann 15 ml Diethylether zugegeben, die organische Phase mit ges. Natriumchloridlösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet abfiltriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Eine säulenchromatographische Auftrennung (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 1:1) liefert 2.03 g (η = 83.1 %) des Diimins (+)-**73** als gelben Feststoff.

R_f (Pentan : Diethylether 1:1) = 0.65

$[\alpha]_D^{23} = + 250.4^\circ$ ($c = 0.5$, CHCl₃)

Spektroskopische Eigenschaften

Im 500 MHz – NMR Spektrum sind mindestens drei Isomere des Diimins (+)-**73** ersichtlich. NMR-Experimente (APT, DEPT, HETCOR, COSY) erlauben keine genauen Zuordnungen der Signale der minoritären Isomeren dieser Verbindung zu machen. Der nachfolgende Spektrenbeschrieb beinhaltet aus Gründen der Übersichtlichkeit daher lediglich Signale der Hauptkomponente. Weitere Signale sind zusammengefasst.

Hauptisomeres

^{13}C -NMR (APT, 125.76 MHz, CDCl_3) : δ = 171.63 (s, C=N); 167.6 (s, C=N); 151.0 (s); 148.8 (s); 146.3 (s); 133.8 (s); 130.1 (d); 128.3 (d); 125.7 (d); 124.2 (d); 122.3 (d); 117.8 (d); 117.6 (q); 116.8 (d); 54.8 (s); 50.4 (d, C(4)); 45.4 (s); 32.4 (t); 24.4 (t); 20.7 (q); 17.78 (q); 17.75 (q); 17.71 (q); 11.2 (q).

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.25 (dd, J = 8.3, 7.5 Hz, 1 H); 7.08 – 6.99 (m, 3 H); 6.92 (m, 1 H); 6.84 (m, 1 H); 6.63 (d, J = 7.8 Hz, 1 H); 6.43 (d, J = 7.5 Hz, 1 H); 2.60 (d, J = 4.4 Hz, 1 H, H-C(4)); 2.10 (s, 3 H); 2.05 – 1.88 (m, 3 H, 2 H von H-C(6) und 1 H von H-C(5)); 1.77 (s, 3 H); 1.60 (s, 3 H); 1.52 (m, 1 H, H-C(5)); 1.23 (s, 3 H); 0.99 (s, 3 H); 0.97 (s, 3 H).

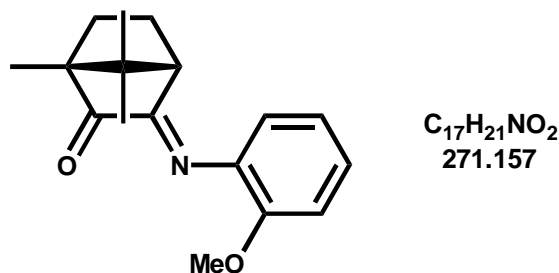
Weitere Signale

^1H -NMR : δ = 7.97 (d, J = 8.4 Hz); 7.85 (d, J = 7.91 Hz); 7.73 (d, J = 8.2 Hz); 7.63 (d, J = 8.3 Hz); 7.56 – 7.28 (m); 7.21 – 7.07 (m); 6.68 (scheinbar dd, J = 9.9, 8.8 Hz); 6.59 (dd, J = 7.4, 1 Hz); 2.65 (d, J = 4.5 Hz); 2.51 (d, J = 4.3 Hz); 2.47 (d, J = 4.4 Hz); 2.21 (s); 2.19 (s); 1.88 – 1.75 (m); 1.24 (s); 1.05 (s); 1.01 (s).

^{13}C -NMR : δ = 171.6; 168.5; 152.3; 134.0; 130.2; 129.7; 129.6; 128.2; 128.1; 127.7; 127.4; 127.3; 126.4; 126.3; 126.2; 126.0; 125.8; 125.6; 125.4; 125.31; 125.29; 124.3; 124.0; 123.96; 123.9; 123.1; 122.6; 118.7; 118.5; 117.7; 113.6; 112.8; 56.6; 50.7; 50.2; 46.2; 45.4; 33.5; 32.1; 24.7; 21.2; 21.1; 20.5; 17.9; 17.14; 17.1; 12.8; 11.3; 11.2.

ESI-MS : 345.2325 (MH) $^+$: Berechnet für (C₂₄H₂₈N₂ + H) $^+$: 345.2325

(+)-(1*R*, 4*S*)-3-((2-Methoxyphenyl)imino)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on



(+)-76

In einem Zweihalskolben mit Septum und Stickstoffballon legt man 5 g (30.08 mmol) Campherchinon ((-)-**52**), 15 g Molekularsieb 4Å vor und spült mit Argon. Anschliessend gibt man 50 ml trockenes Dichlormethan, 7.95 g (64.6 mmol) o-Anisidin und 10 Tropfen Ameisensäure zu. Die Reaktionsmischung wird anschliessend während 7 Tagen bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Molekularsieb abfiltriert und der feste Rückstand mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 100 ml Hexan verdünnt und dreimal mit jeweils 75 ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Der so erhaltene gelbliche Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält somit 7.05 g (η = 86.4 %) des Monoimins (+)-**76** in Form gelber Kristalle.

$[\alpha]_D^{23} = + 345.6^\circ$ ($c = 0.1$, Chloroform)

Spektroskopische Eigenschaften

Zwei Isomere ersichtlich

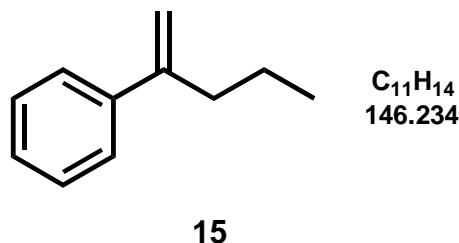
$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.13$ (*td*, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1 H); 6.97 – 6.91 (*m*, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 2 H); 6.78 (*m*, 1 H); 3.85 (*s*, 3 H, Nebenisomer); 3.78 (*s*, 3 H, Hauptisomer); 2.81 (*d*, $J = 4.3$ Hz, 1 H, Nebenisomer); 2.56 (*d*, $J = 4.6$ Hz, 1 H, Hauptisomer); 1.97 (*m*, 1 H); 1.83 (*td*, $J = 12.1, 3.3$ Hz, 1 H); 1.64 (*m*, 1 H); 1.10 (*s*, 3 H); 0.96 (*s*, 3 H); 0.94 (*s*, 3 H).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, APT, CDCl_3) δ = 205.8 (s, C=O); 173.2 (s, C=N); 148.5 (s); 138.9 (s); 125.5 (d); 120.8 (d); 120.4 (d); 111.4 (d); 58.1 (s); 55.2 (q); 50.8 (d); 44.0 (s); 30.2 (t); 23.3 (t); 20.6 (q); 17.4 (q); 8.9 (q).

MS (EI) : 272 (MH^+ , 12); 271 (M^+ , 19); 243 (44); 174 (39); 161 (31); 160 (100); 123 (15); 120 (17); 95 (20); 92 (17); 77 (39); 67 (17); 64 (11); 55 (16).

9 Substratsynthesen

1-(1-Propylvinyl)benzol



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Schutzgasballon, Magnetrührer und Innenthermometer legt man 14.462 g (40.48 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid vor und spült mit Stickstoff. Anschliessend gibt man 60 ml wasserfreies THF zu und kühlt die Suspension auf 0 °C. Bei dieser Temperatur erfolgt langsame Zugabe von 25.5 ml (40.48 mmol) Butyllithium (Lösung 1.6 M in Hexan). Die nun gelblich bis rötliche Ylidlösung belässt man für 10 Minuten bei 0 °C und noch 20 Minuten bei RT.

Anschliessend tropft man innerhalb von 30 Minuten 6 g (40.48 mmol) Butyrophenon (**68**) in 20 ml THF zu. Die Reaktionsmischung wird für 2 Tage bei RT belassen und anschliessend filtriert. Nach dem Einengen auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens und nach anschliessender Zugabe von 20 ml Pentan fällt Triphenylphosphinoxid aus. Dieses wird abfiltriert und diese Prozedur so oft wiederholt, bis kein Triphenylphosphinoxid mehr ausfällt. Der Rückstand wird bei vermindertem Druck eingeeengt und am Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhält 5.08 g (η = 86 %) des Olefins **15** als farblose Flüssigkeit.

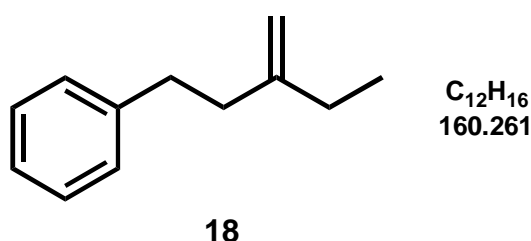
Sdp.₂₀ : 85 °C.

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.45 – 7.20 (*m*, 5 H); 5.26 (*d*, J = 1.6 Hz, 1 H); 5.05 (*dd*, J = 2.8, 1.4 Hz, 1 H); 2.48 (*td*, J = 7.5, 1.1 Hz, 2 H); 1.47 (*sext*, J = 7.4 Hz, 2 H); 0.92 (*t*, J = 7.3 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 148.4 (*s*); 141.4 (*s*); 128.1 (*d*); 127.2 (*d*); 126.1 (*d*); 112.1 (*t*); 37.5 (*t*); 21.3 (*t*); 13.7 (*q*).

1-(3-Ethyl-3-butenyl)benzol



In einem 150 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Schutzgasballon, Magnetrührer und Innenthermometer legt man 12.11 g (33.9 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid vor und spült mit Schutzgas. Anschliessend gibt man 40 ml wasserfreies THF zu und kühlt die Suspension auf 0 °C. Bei dieser Temperatur erfolgt langsame Zugabe von 24 ml (36 mmol) Butyllithium (Lösung 1.5 M in Hexan). Die nun gelblich bis rötliche Ylidlösung belässt man für 10 Minuten bei 0 °C und noch 20 Minuten bei RT.

Anschliessend tropft man innerhalb von 30 Minuten 5 g (30.8 mmol) Phenylpentan-3-on (**69**) in 15 ml wasserfreiem THF zu. Die Reaktionsmischung wird für 2 Tage bei RT belassen und anschliessend filtriert. Nach dem Einengen auf einen Drittel des ursprünglichen Volumens und nachfolgender Zugabe von 15 ml Pentan fällt Triphenylphosphinoxid aus. Dieses wird abfiltriert, der Rückstand erneut eingeeengt, Pentan zugegeben und filtriert. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis kein Triphenylphosphinoxid mehr ausfällt. Der Rückstand wird bei vermindertem Druck vollständig eingeeengt und über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 2.651 g (η = 53.7 %) des Olefins **18** als farblose Flüssigkeit.

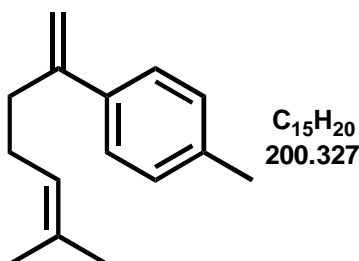
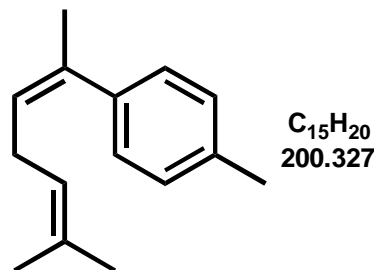
Sdp._{0.2} : 50 °C.

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.35 – 7.13 (*m*, 5 H); 4.75 (*m*, J = 2.3 Hz, 2 H); 2.75 (*t*, J = 8.2 Hz, 2 H, $\text{H}_2\text{-C}(4)$); 2.33 (*t*, J = 8.3 Hz, 2 H, $\text{H}_2\text{-C}(3)$); 2.08 (*q*, J = 7.4 Hz, 2 H, $\text{H}_2\text{-C}(1')$); 1.05 (*t*, J = 7.3 Hz, 3 H, $\text{H}_3\text{-C}(2')$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 150.8 (*s*); 142.2 (*s*); 128.2 (2 x *d*); 125.7 (*d*); 108.0 (*t*); 38.0 (*t*); 34.5 (*t*); 29.0 (*t*); 12.3 (*q*).

1-(5-Methyl-1-methylen-4-hexenyl)benzol und 1-(1,5-Dimethyl-1,4-hexadienyl)benzol

**24****25**

Diese Produkte wurden nach einer beschriebenen Methode von PINETTI¹⁴³ hergestellt.

In einen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, aufgesetztem Stickstoffballon, Innenthermometer und Septum gibt man nach dem Fluten mit Stickstoff 2.184 g (10 mmol) 6-Methyl-2-(4-methylphenyl)-hept-5-en-2-ol (**70**) in 20 ml wasserfreiem Acetonitril zu und kühlt diese Lösung auf 0 °C. Dazu tropft man eine getrennt hergestellte Lösung aus 22 mg (0.2 mmol) Trimethylchlorsilan (frisch destilliert) und 16 mg (0.2 mmol) Dimethylsulfoxid in 5 ml wasserfreiem Acetonitril. Nach erfolgter Zugabe wird noch für 15 Minuten bei 0 °C, während 90 Minuten bei RT und schlussendlich noch während 30 Minuten bei 50 °C gehalten.

Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel bei schwach vermindertem Druck (200 Torr) abdestilliert und der Rückstand bei vermindertem Druck über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 1.92 g (η = 92 %) der beiden Isomeren **24** und **25** als 2 : 1 - Gemisch (das 1,5 - Isomere ist Hauptprodukt).

Sdp._{0.2} : 100 – 105 °C.

Spektroskopische Eigenschaften

1,5-Isomer

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 7.34 – 7.22 (*m*, 2 H); 7.16 – 7.07 (*m*, 2 H); 5.25 (*d*, *J* = 1.5 Hz, 1 H); 5.13 (*m*, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 1 H); 5.01 (*dd*, *J* = 2.9, 1.4 Hz, 1 H); 2.50 (*td*, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2 H); 2.34 (*s*, 3 H); 2.13 (*q*, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.67 (*s*, 3 H); 1.55 (*s*, 3 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 148.0 (*s*); 138.4 (*s*); 136.9 (*s*); 131.7 (*s*); 128.8 (*d*); 125.9 (*d*); 123.9 (*d*); 111.3 (*t*); 35.4 (*t*); 27.0 (*t*); 25.7 (*q*); 21.0 (*q*); 17.7 (*q*).

GC-MS : R_t : 6.39 Min. (150 °C, isotherm)

200 (M⁺, 8); 185 (8); 157 (100); 142 (25); 129 (29); 115 (56); 91 (47); 69 (77).

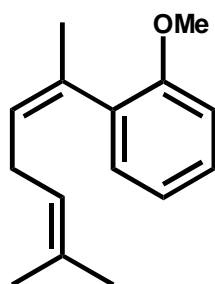
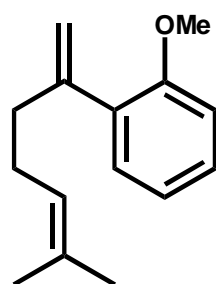
2,5-Isomer

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 7.34 – 7.22 (*m*, 2 H); 7.16 – 7.07 (*m*, 2 H); 5.71 (*tq*, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 1 H); 5.13 (*m*, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 1 H); 2.88 (*td*, *J* = 7.2, 0.8 Hz, 2 H); 2.32 (*s*, 3 H); 2.03 (*q*, *J* = 1.2 Hz, 3 H); 1.71 (*d*, *J* = 1.2 Hz, 3 H); 1.67 (*s*, 3 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 140.9 (*s*); 135.9 (*s*); 134.2 (*s*); 131.6 (*s*); 128.7 (*d*); 126.2 (*d*); 125.4 (*d*); 122.6 (*d*); 27.8 (*t*); 24.4 (*q*); 20.9 (*q*); 17.6 (*q*); 15.7 (*q*).

GC-MS : R_t : 9.10 Min. (150 °C, isotherm)

200 (M⁺, 54); 185 (56); 157 (100); 143 (33); 128 (24); 115 (23); 105 (26); 91 (30); 77 (21).

1-(1,5-Dimethyl-1,4-hexadienyl)-2-methoxybenzol und 1-Methoxy-2-(5-methyl-1-methylen-4-hexenyl)benzol
**30**
 $C_{15}H_{20}O$
216.326
**31**
 $C_{15}H_{20}O$
216.326

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, aufgesetztem Stickstoffballon, Septum, Innenthermometer und Magnetrührer legt man 5 g (21.34 mmol) 2-(2'-Methoxyphenyl)-6-methylhept-5-en-2-ol (**71**) in 20 ml wasserfreiem Acetonitril vor und kühlt mittels Eisbad auf 0 °C. In einem getrennten Zweihalskolben mit Septum und Stickstoffballon bereitet man aus 50 mg (0.43 mmol) Trimethylchlorsilan (frisch destilliert) und 35 mg (0.43 mmol) wasserfreiem Dimethylsulfoxid in 10 ml wasserfreiem Acetonitril eine Katalysatorlösung zu. Die zubereitete Katalysatorlösung gibt man unter gutem Rühren in einem Mal zur gekühlten Carbinollösung und rührt für weitere 15 Min. bei 0 °C, 1½ Std. bei RT und zuletzt noch während 30 Minuten bei 50 °C. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel bei 200 Torr abdestilliert und der ölige Rückstand bei vermindertem Druck über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 4.5 g der beiden Olefine **31** und **30** als 2 : 1 Isomerengemisch. Die Probe kann säulenchromatographisch (SiO₂, Laufmittel Pentan/Diethylether 9:1) weiter aufgereinigt werden. Man erhält somit 4 g (η = 87 %) eines 2 : 1 Isomerengemisches mit dem 2,5-Dien **30** als Hauptkomponente. Dieses Gemisch aus **30** und **31** lässt sich destillativ nicht trennen.

Sdp._{0.2} : 90 °CR_f (Pentan/Diethylether 9:1) : 0.63

Spektroskopische Eigenschaften

GC-MS : 2,5-Isomer : R_t : 9.89 Min., 150 °C isotherm
216(M^+ , 88), 201(97), 173 (100), 159 (35), 158 (43), 145 (38), 131 (72),
128 (56), 121 (71), 115 (75), 105 (39), 93 (41), 91 (92), 77 (58), 65 (38).

1,5-Isomer : R_t : 7.55 Min., 150 °C isotherm
216 (M^+ , 3), 201 (3), 173 (100), 133 (17), 131 (43), 115 (21), 91 (30), 69
(65).

1,5-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.24 (*m*, 1 H); 7.12 (*dd*, J = 7.3, 1.8 Hz, 1 H); 6.94 – 6.82 (*m*, 2 H); 5.14 (*m*, 1 H); 5.00 (*d*, J = 2.1 Hz, 1 H); 3.81 (*s*, 3 H); 2.50 (*t*, J = 7.8 Hz, 2 H); 2.03 (*dd*, J = 7.9, 7.0 Hz, 2 H); 1.66 (*m*, 3 H); 1.53 (*s*, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT) : δ = 156.4 (*s*); 148.8 (*s*); 131.9 (*s*); 131.0 (*s*); 130.0 (*d*); 128.1 (*d*); 124.2 (*d*); 120.3 (*d*); 113.8 (*t*); 110.4 (*d*); 55.1 (*q*); 36.2 (*t*); 26.7 (*t*); 25.5 (*q*); 17.4 (*q*).

2,5-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.20 (*m*, 1 H); 7.12 (*dd*, J = 7.3, 1.8 Hz, 1 H); 6.94 – 6.82 (*m*, 2 H); 5.42 (*tq*, J = 7.2, 1.4 Hz, 1 H); 5.20 (*m*, J = 7.3, 1.4 Hz, 1 H); 3.81 (*s*, 3 H); 2.87 (*td*, J = 7.3, 0.9 Hz, 2 H); 2.00 – 1.98 (*m*, 3 H); 1.71 (*d*, J = 1.2 Hz, 3 H); 1.67 (*s*, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT) : δ = 156.5 (*s*), 134.7 (*s*); 134.6 (*s*); 131.3 (*s*); 129.5 (*d*); 128.3 (*d*); 127.6 (*d*); 122.7 (*d*); 120.3 (*d*); 110.5 (*d*); 54.9 (*q*), 27.3 (*t*), 25.5 (*q*), 17.4 (*q*); 16.8 (*q*).

Endo- und exo-2-Ethylbicyclo[2.2.1]heptan (Referenzgemisch)*endo*-39 und *exo*-39

In einem Schlenk-Kolben mit magnetischem Rührer hydriert man 1 g (8.3 mmol) 5-Ethyliden-2-norbornen in 20 ml wasserfreiem Benzol mit 883 mg Palladium auf Aktivkohle (10 Mol% Pd) bei 3 bar Wasserstoffdruck bei RT unter gutem Rühren während zwei Tagen. Der Katalysator wird abfiltriert, die Lösung bei vermindertem Druck eingengt und der Rückstand am Wasserstrahlvakuum destilliert. Man erhält 989 mg ($\eta = 96\%$) des *endo/exo*-Produktgemisches als farblose Flüssigkeit. Das Produkt setzt sich aus 72.6 % *endo*- sowie 27.4 % *exo*-2-Ethylnorbornan zusammen (GC).

Spektroskopische Eigenschaften

Endo/exo-Gemisch : Zuordnung der ^{13}C -Signale des *exo*-Isomeren wurden von DZHEMILEV¹⁴⁸ beschrieben.

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 44.5$ (*d*, C(1), *exo*); 42.2 (*d*, *endo*); 40.9 (*d*, C(2), *exo*); 40.0 (*t*, *endo*); 39.6 (*d*, *endo*); 38.1 (*t*, C(3), *exo*); 37.2 (*d*, *endo*); 37.1 (*t*, *endo*); 36.6 (*d*, C(4), *exo*); 35.3 (*t*, C(7), *exo*); 30.3 (*t*, C(5), *exo* und *endo*); 29.7 (*t*, C(8), *exo*); 29.0 (*t*, C(6), *exo*); 25.8 (*t*, *endo*); 22.3 (*t*, *endo*); 13.3 (*q*, *endo*); 12.4 (*q*, C(9), *exo*).

GC-MS (Isotherm 55 °C) :

Exo-2-ethylnorbornan : 7.30 Min. :

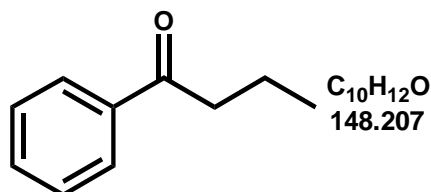
124 (M^+ , 4); 95 (100); 82 (17); 68 (23); 67 (83); 55 (34).

Endo-2-ethylnorbornan : 7.55 Min. :

124 (M^+ , 16); 109 (11); 96 (42); 95 (100); 83 (13); 82 (85); 81 (63); 79 (26); 68 (73); 67 (96); 66 (33); 55 (69).

GC-Chiral (Isotherm 50 °C) : 28.08 Min. und 29.06 Min. (+)/(-)-*exo*-Enantiomere;
29.49 Min. und 30.56 Min. (+)/(-)-*endo*-Enantiomere

1-Phenyl-1-butanon



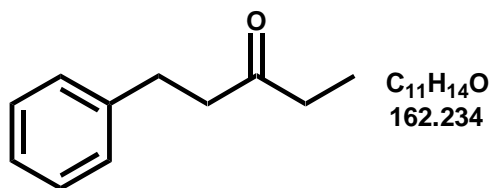
68

Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode im ORGANIKUM hergestellt.¹⁴⁹ Man erhält das Produkt durch Friedel-Crafts Acylierung von Benzol mit Buttersäurechlorid in 70 % Ausbeute.

Spektroskopische Eigenschaften

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.98 – 7.94 (*m*, 2 H); 7.60 – 7.40 (*m*, 3 H); 2.95 (*t*, J = 7.6 Hz, 2 H); 1.78 (*sext*, J = 7.3 Hz, 2 H); 1.01 (*t*, J = 7.3 Hz, 3 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 199.5 (*s*, C=O); 136.7 (*s*); 132.3 (*d*); 128.1 (*d*); 127.5 (*d*); 39.9 (*t*); 17.3 (*t*); 13.4 (*q*).

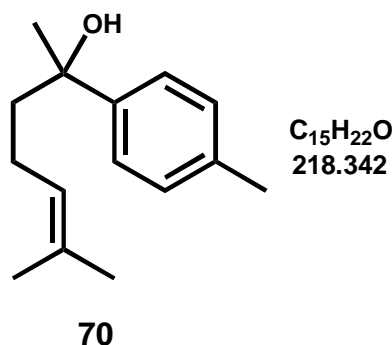
1-Phenyl-3-pentanon**69**

Das Produkt wurde nach einer beschriebenen Methode von INOUE¹⁵⁰ hergestellt. In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Innenthermometer und Septum bereitet man bei RT aus 1.82 g (75 mmol) Magnesiumspänen in 35 ml wasserfreiem THF und 13.9 g (75 mmol) Phenylethylbromid das entsprechende Grignardreagens. Diese Lösung wird während 2 Stunden zu einer auf – 78 °C gekühlten Lösung von 13.9 g (150 mmol) Propionsäurechlorid in 70 ml wasserfreiem THF gegeben. Nach erfolgter Zugabe des Grignardreagens zur Säurechloridlösung lässt man das Reaktionsgemisch im Laufe von 1½ Stunden auf RT kommen. Zur Aufarbeitung werden vorsichtig 150 ml Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt und noch mit insgesamt 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinte organische Phase wird mit 50 ml Natronlauge (1M), 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung und noch mit 50 ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird am Wasserstrahlvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 6.2 g (η = 51 %) des Ketons **69** als farbloses Öl.

Sdp.₂₀: 130 °C**Spektroskopische Eigenschaften**

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 7.4 – 6.9 (*m*, 5 H); 3.0 – 2.6 (*m*, 4 H); 2.4 (*q*, *J* = 7 Hz, 2 H); 1.0 (*t*, *J* = 7 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 209.6 (*s*, C=O); 140.8 (*s*); 128.0 (*d*); 127.9 (*d*); 125.6 (*d*); 43.3 (*t*); 35.5 (*t*); 29.4 (*t*); 7.3 (*q*).

6-Methyl-2-(4-methylphenyl)-5-hepten-2-ol

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Septum, Rückflusskühler und aufgesetztem Schutzgasballon legt man 922 mg (38 mmol) Magnesiumspäne vor und flutet mit Stickstoff. Anschliessend gibt man tropfenweise eine Lösung aus insgesamt 5 g (29.2 mmol) 4-Bromtoluol in 20 ml wasserfreiem Diethylether zu. Nach vollständiger Zugabe erhitzt man die Reaktionsmischung noch für weitere 30 Minuten unter Rückfluss. Der abgekühlten Lösung gibt man tropfenweise eine Lösung aus 3.69 g (29.2 mmol) 6-Methyl-hept-5-en-2-on in 10 ml wasserfreiem Diethylether zu und belässt die Reaktionslösung bei RT unter gutem Rühren über Nacht.

Zur Aufarbeitung gibt man vorsichtig 50 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Eine Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonne liefert 4.892 g (η = 77 %) des Carbinols **70** als farblose Flüssigkeit.

Sdp._{0.2} : 110 – 115 °C.

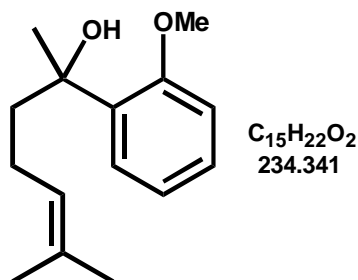
Spektroskopische Eigenschaften

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 7.31 (*dt*, J = 8.2, 2.1 Hz, 2 H); 7.15 (*dd*, J = 7.9, 0.6 Hz, 2 H); 5.72 (*tq*, J = 7.3, 1.5 Hz, 1 H); 2.34 (*s*, 3 H); 2.0 – 1.75 (*m*, 4 H); 1.65 (*d*, J = 0.92 Hz, 3 H); 1.52 (*s*, 3 H); 1.49 (*s*, 3 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 144.8 (*s*); 135.5 (*s*); 131.4 (*s*); 128.5 (*d*); 124.6 (*d*); 124.3 (*d*); 74.4 (*s*); 43.6 (*t*); 30.1 (*q*); 25.4 (*q*); 22.8 (*t*); 20.7 (*q*); 17.3 (*q*).

EI-MS : 218 (M^+ , 3); 201 (24); 200 (80); 185 (25); 157 (34); 144 (11); 136 (25); 135 (100); 132 (37), 131 (11); 119 (39); 105 (17); 91 (39); 69 (46); 67 (13); 65 (16); 55 (21); 52 (10).

2-(2-Methoxyphenyl)-6-methyl-5-hepten-2-ol



71

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Septum, Magnetrührer, Rückflusskühler und aufgesetztem Stickstoffballon bereitet man aus 845 mg, (34.75 mmol) Magnesiumspänen und 5 g (26.73 mmol) 2-Bromanisol in 10 ml THF das entsprechende Grignardreagens. Zur hergestellten Lösung des Grignardreagens tropft man bei RT 3.374 g (26.73 mmol) 6-Methyl-5-hepten-2-on in 10 ml THF langsam zu. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch während einer Nacht bei RT weitergerührt. Zur Aufarbeitung gibt man vorsichtig 20 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit insgesamt 300 ml Diethylether. Die vereinte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Eine Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonnen liefert 5.3 g (η = 85 %) des Carbinols **71** als farblose Flüssigkeit. Obwohl bereits Spuren des Eliminationsproduktes (**30** respektive **31**) gemäss analytischer GC erkennbar sind, ist das Produkt genügend rein für weitere Synthesen. Eine analytisch reine Probe kann säulenchromatographisch (SiO_2 , Laufmittel Pentan dann Diethylether/Pentan 1:1) erhalten werden.

Sdp._{0.2} : 115 – 118 °C.

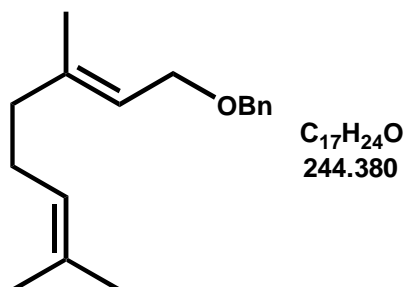
Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.30 (*dd*, J = 7.6, 1.8 Hz, 1 H); 7.23 (*ddd*, J = 7.5, 7.3, 1.7 Hz, 1 H); 6.95 (*td*, J = 7.6, 1.1 Hz, 1 H); 6.91 (*dd*, J = 8.4, 1.4 Hz, 1 H); 5.1 (*m*, 1 H), 3.9 (*s*, 3 H, OCH_3), 2.1 – 1.8 (*m*, 4 H); 1.65 (*s*, 3 H); 1.60 (*s*, 3 H); 1.51 (*s*, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT) : δ = 156.7 (*s*), 134.7 (*s*), 131.2 (*s*), 127.9 (*d*), 126.7 (*d*), 124.5 (*d*), 120.7 (*d*), 111.1 (*d*), 75.0 (*s*), 55.1 (*q*), 41.9 (*t*), 27.3 (*q*), 25.5 (*q*), 23.2 (*t*), 17.4 (*q*).

EI-MS : 234 (M^+ , 5); 217 (23); 216 (73); 201 (24); 173 (32); 152 (49); 151 (100); 135 (80); 133 (99); 121 (59); 105 (97); 91 (36); 77 (53); 69 (44); 65 (20); 55 (38); 53 (18).

1-(((3,7-Dimethyl-2,6-octadienyl)oxy)methyl)benzol



74

In einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter, Rückflusskühler mit aufgesetztem Stickstoffballon und Septum legt man 3.27 g (72.92 mmol) Natriumhydrid (50 % Suspension in Paraffin) vor und spült mit Inertgas. Anschliessend gibt man 50 ml Dioxan zu und gibt tropfenweise von einer Lösung aus 10 g (64.83 mmol) Geraniol in 20 ml Dioxan zu. Anschliessend erhitzt man die Reaktionsmischung während einer Stunde unter Rückfluss. Zur abgekühlten Lösung gibt man eine Lösung von 11.09 g (64.83 mmol) Benzylbromid in 10 ml Dioxan. Nach erfolgter Zugabe bei RT wird erneut unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung bei vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand mit

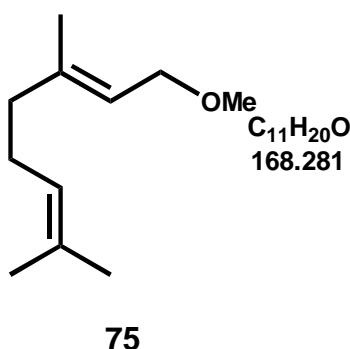
verdünnter Salzsäurelösung neutralisiert. Diese wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 80 ml Diethylether ausgezogen. Die vereinte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 12.95 g ($\eta = 81.73\%$) des Benzylethers **74** als farblose Flüssigkeit.

Sdp._{0.1} : 90 °C.

Spektroskopische Eigenschaften

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : $\delta = 7.40 - 7.22$ (*m*, 5 H); 5.40 (*br t*, $J = 6$ Hz, 1 H); 5.09 (*br t*, $J = 6.5$ Hz, 1 H); 4.50 (*s*, 2 H, PhCH₂); 4.05 (*d*, $J = 6.8$ Hz, 2 H, BzOCH₂); 2.2-2.0 (*m*, 4 H); 1.64 (*s*, 9 H).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT) : $\delta = 139.9$ (*s*); 138.4 (*s*); 131.1 (*s*); 128.0 (*d*); 127.5 (*d*); 127.2 (*d*); 123.8 (*d*); 120.7 (*d*); 71.6 (*t*); 66.2 (*t*); 39.3 (*t*); 26.1 (*t*); 25.4 (*q*); 17.4 (*q*); 16.1 (*q*).

1-Methoxy-3,7-dimethyl-2,6-octadien

In einem Zweihalskolben mit Magnetrührer, aufgesetztem Stickstoffballon, Tropftrichter und Septum legt man 2.5 g (104 mmol) Natriumhydrid vor und spült mit Inertgas. Anschliessend gibt man 25 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) zu. Diese Suspension wird zu einer bereits hergestellten und mittels Eisbad gekühlten Lösung von 3.6 g (23.3 mmol) Geraniol in 55 ml Dimethylsulfoxid gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter gutem Rühren während einer Stunde bei RT gehalten. Anschliessend gibt man 7.5 ml (119 mmol) Methyljodid zu und hält für einer weitere Stunde unter gutem Rühren bei RT. Zur Aufarbeitung gibt man das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 50 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit insgesamt 210 ml Essigsäureethylester. Die organische Phase wird nacheinander mit verdünnter Salzsäurelösung (5 %), gesättigter Natriumhydrogenkarbonatlösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird am Wasserstrahlvakuum über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 2.948 g (η = 75 %) des Methylethers **75** als farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geraniolduft.

Spektroskopische Eigenschaften

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 5.35 (*tq*, J = 6.7, 1.2 Hz, 1 H); 5.1 (*tm*, J = 6.7, 1.5 Hz, 1 H); 3.93 (*d*, J = 6.7 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.32 (*s*, 3 H, OCH_3); 2.18 – 2.0 (*m*, 4 H); 1.68 (*s*, 6 H); 1.60 (*s*, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 139.6 (*s*); 131.0 (*s*); 123.7 (*d*); 120.6 (*d*); 68.5 (*t*); 57.1 (*q*); 39.2 (*t*); 26.1 (*t*); 25.2 (*q*); 17.2 (*q*); 15.9 (*q*).

10 Typische Hydrierungsdurchführung

In einem Schlenk-Kolben mit aufgesetztem Septum legt man 158 mg (0.5 mmol) Campherchinondiphenylimin (+)-**4** und 63 mg (0.5 mmol) Eisen(II)chlorid vor und spült mit Stickstoff. Anschliessend gibt man 20 ml wasserfreies Benzol zu und rührt die Reaktionsmischung während 10 Stunden unter Lichtausschluss. Der vorbereiteten dunkelgrünen Eisenpräkatalysatorlösung (ca. 0.5 mmol) gibt man 461 mg (5 mmol) Norbornadien (**NBD**) zu, welches zuvor frisch destilliert wurde. Zur Präkatalysatorlösung werden ebenfalls 10 mmol des Hydriersubstrates gegeben. Die gesamte Lösung wird zur Aktivierung in eine Lösung oder Suspension einer frisch hergestellten Ethylmagnesiumbromidlösung in Diethylether oder THF transferiert. Anstelle der Ethylmagnesiumbromidlösung können auch drei Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid eingesetzt werden. Dieser Aktivierungsschritt ist häufig von einem Farbwechsel begleitet.

Im Anschluss an die Aktivierung wird der Schlenk-Kolben im Stickstoffgegenstrom mit einem Septum und einem Drehverschluss fest verschlossen. Eine Öffnung im Drehverschluss erlaubt, mit einer feinen Nadel und einer gasdichten Spritze (*Hamilton*) analytische Proben zu entnehmen. Nach kurzem Evakuieren des Inertgases wird im Innern des Schlenk-Kolbens ein Wasserstoffdruck von 3 bar erzeugt. Die Reaktionslösungen werden während der ganzen Reaktionsdauer unter Wasserstoffdruck belassen. Zur vollständigen Aufarbeitung der Reaktionsmischungen wird die Reaktionsmischung über Aluminiumoxid filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonne oder im Kugelrohrföfen destilliert.

In der nachfolgende Tabelle sind sämtliche durchgeführten Hydrierreaktion dieser Arbeit aufgelistet.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind jeweils die Hydrierexperimente unter Verwendung eines gemeinsamen Steuerliganden zusammengefasst.

Gesamtübersicht der Hydrierresultate

Ligand	Metallquelle	Aktivierung	Hilfsligand	Substrat	Produkt	Reaktionszeit [Stunden]
1	FeCl ₂	14	kein	Styrol	2 (4 %)	216
1	FeCl ₂	14	kein	Styrol	2 (24 %)	312
1	FeCl ₂	14	kein	Itaconsäure- dimethylester	kein	408
1	FeI ₂	14	kein	Acetessigsäure- methylester	kein	168
1	FeI ₂	14	kein	15	16 (> 99.9 %)	720
1	FeCl ₂	EtMgBr	kein	15	kein	552
1	FeCl ₂	Et ₃ N	kein	Styrol	kein	240
1	FeCl ₂	ohne	kein	Styrol	kein	240
1	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	E-38 (16 %) endo-39 (40 %) exo-39 (43 %)	219

1*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	Z-38 (16 %) E-38 (64 %)	219
1	Fe ₂ (Mes) ₄ **	ohne	kein	15	kein	240
3	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	E-38 (41.5 %) Z-38 (2 %) endo-39 (26 %) exo-39 (30 %)	46
4	FeCl ₂	14	kein	15	kein	72
4	FeCl ₂	EtMgBr	NBD	15	16 (50 %) 16 (78 %)	192 240
4	FeCl ₂	Mg-Anthracen***	kein	15	kein	168
4	FeCl ₂	BuLi	NBD	Styrol	2 (11 %)	192
4	FeCl ₂	EtMgBr	1,5-COD	15	kein	192
4	FeCl ₂	EtMgBr	NBD	(-)-β-Pinen	43 + 44 (65 %) (-)-α-Pinen (13 %)	144

4	FeCl ₂	EtMgBr	NBD	20 (E + Z)	21 (78 %)	144
4	FeCl ₂	EtMgBr	NBD	Anethol	29 (94 %)	120
4	FeCl ₂	EtMgBr	NBD	18	19 (81 %)	192
4	FeCl ₂	Zn-Pulver	NBD	15	kein	144
4	Fe(C ₂ O ₄)•2H ₂ O	EtMgBr****	NBD	15	kein	144
4	FeCl ₂	Zn-Pulver	NBD	Styrol	kein	360
4	FeCl ₂	NaBH ₄	NBD	Anethol	kein	288
4	FeCl ₂	NaH	NBD	Anethol	kein	288
4	FeCl ₂	EtMgBr	NBD	74	kein	264
5*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	E-38 (66.5 %)	125
					Z-38 (12.3 %)	
					endo-39 (10.7 %)	
					exo-39 (10.5 %)	
6	FeCl ₂	BuLi	NBD	15	16 (27.5 %)	211

6	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> -38 (33.5 %)	98
					<i>Z</i> -38 (6.9 %)	
					<i>endo</i> -39 (28.6 %)	
					<i>exo</i> -39 (31 %)	
6	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	30/31	32 (49.5 %)	20
					33 (26.8 %)	
					34 (13.2 %)	
6	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> -38 (34.2 %)	46
					<i>endo</i> -39 (31.5 %)	
					<i>exo</i> -39 (34.3 %)	
7	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> -38 (7.6 %)	112
					<i>endo</i> -39 (40.7 %)	
					<i>exo</i> -39 (51.6 %)	
7	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	(-)-(5 <i>R</i>)-2,5,6,6-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien	kein	168
8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	Geraniol	kein	144
8	FeCl ₂	BuLi	NBD	15	kein	120

8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	15	16 (95 %)	120
8	FeCl ₂	BuLi	NBD	20 (<i>E+Z</i>)	kein	168
8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	15	16 (13.3 %)	120
8*	NiCl ₂	LiAlH ₄	NBD	18	19 (> 98 %)	144
8*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	18	19 (>98 %)	168
8*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	1,5-COD	Cyclooctan (> 95 %)	144
8*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> - 38 (21.6 %) <i>Z</i> - 38 (2.1 %) <i>endo</i> - 39 (43.7 %) <i>exo</i> - 39 (32.6 %)	144
8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> - 38 (12.4 %) <i>endo</i> - 39 (49.7 %) <i>exo</i> - 39 (37.8 %)	90
8*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	(-)-(5 <i>R</i>)-2,5,6,6-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien	kein	120

8*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	Myrcen	22 (29 %) 23 (71 %)	122
8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	24/25	26 (46 %) 27 (1 %) 28 (53 %)	143
8*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	24/25	26 (46 %) 28 (55 %)	70
8⁺	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	15	kein	360
8⁺	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	24/25	kein	360
8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	(-)-β-Pinen	(-)- 43 (57 %) (-)- 44 (35 %) (-)-α-Pinen (8 %)	68
8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD⁺⁺	ENB	<i>E</i> - 38 (16.2 %) <i>Z</i> - 38 (1.2 %) <i>endo</i> - 39 (47.8 %) <i>exo</i> - 39 (34.8 %)	69

8	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> - 38 (83.6 %)	45
					<i>Z</i> - 38 (13.6 %)	
					<i>endo</i> - 39 (1.5 %)	
					<i>exo</i> - 39 (1.3 %)	
9	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> - 38 (18.5 %)	125
					<i>endo</i> - 39 (46.5 %)	
					<i>exo</i> - 39 (35 %)	
9*	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> - 38 (44.2 %)	123
					<i>Z</i> - 38 (5.3 %)	
					<i>endo</i> - 39 (27.4 %)	
					<i>exo</i> - 39 (23.1 %)	
10	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	24/25	26 (36 %)	139
					27 (33 %)	
					28 (21 %)	
11	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	<i>E</i> - 38 (60 %)	93
					<i>Z</i> - 38 (8 %)	
					<i>endo</i> - 39 (15 %)	
					<i>exo</i> - 39 (17 %)	

12	FeCl ₂	14	ohne	Styrol	kein	408
13	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	kein	144
13	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	24/25	kein	120
35	FeCl ₂	LiAlH ₄	ohne	15	16 (> 99.9 %)	66
35	FeCl ₂	LiAlH ₄ ⁺⁺⁺	ohne	24/25	26 (70 %) 24 (18 %) 25 (13 %)	5.5
35	FeCl ₂	LiAlH ₄	ohne	74	kein	312
35	FeCl ₂	LiAlH ₄	ohne	30/31	kein	100
35	FeCl ₂	LiAlH ₄	ohne	75	kein	100
36	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	30/31	30 (22 %) 32 (41 %) 33 (29 %) 34 (8 %)	19

40	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	30/31	30 (57 %) 31 (29 %) 33 (14 %)	70
41	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	ENB	E-38 (74 %) Z-38 (20.4 %) endo-39 (2.6 %) exo-39 (3 %)	72
42	FeCl ₂	LiAlH ₄	ohne	15	16 (91 %)	7.5
72	FeCl ₂	LiAlH ₄	NBD	15	16 (65 %)	360

* Eisen / Ligandverhältnis 1 : 2.

** In diesem Experiment wurde das Substrat **15** gleichzeitig mit dem Liganden **1** zu einer Lösung von Fe₂(Mes)₄ in THF/Dioxan in einem Schlenk-Kolben gegeben und im Anschluss bei 3 bar Wasserstoffdruck bei RT gerührt.

*** Mg-Anthracenkomplex, *Fluka* Nr. 63056.

**** Die Aktivierung erfolgte mit 5 Äquivalenten EtMgBr.

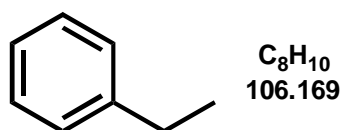
+ Zugabe von einem Äquivalenten R-(+)-BINOL, *Fluka* Nr. 14383.

++ Zugabe von 100 Äquivalenten **NBD**.

+++ Aktivierung und Reaktion bei 0 °C

11 Hydrierprodukte

Ethylbenzol

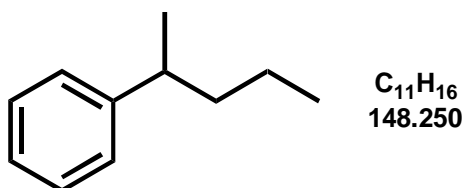


2

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.40 – 7.10 (*m*, 5 H); 2.65 (*q*, J = 7.6 Hz, 2 H); 1.24 (*t*, J = 7.6 Hz, 3 H).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 143.9 (*s*); 128.0 (*d*); 127.6 (*d*); 125.3 (*d*); 28.7 (*t*); 15.4 (*q*).

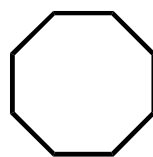
1-(1-Methylbutyl)benzol



16

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.30 – 7.10 (*m*, 5 H); 2.69 (*qt*, J = 7.3, 7.0 Hz, 1 H); 1.60 – 1.48 (*m*, 2 H); 1.23 (*d*, J = 7.0 Hz, 3 H); 0.86 (*t*, J = 7.3 Hz, 3 H).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, APT) : δ = 147.8 (*s*); 128.2 (*d*); 126.9 (*d*); 125.7 (*d*); 40.8 (*t*); 39.7 (*d*); 22.3 (*q*); 20.8 (*t*); 14.1 (*q*).

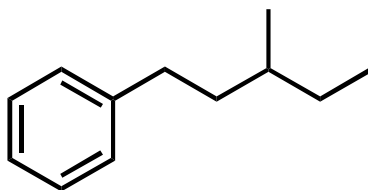
Cyclooctan

C₈H₁₆
112.217

17

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 1.52 (s, 16 H).

¹³C-NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl₃) : δ = 26.6 (t).

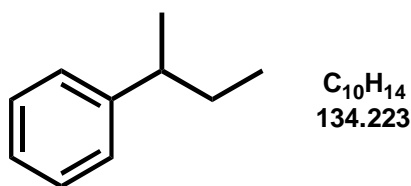
1-(3-Methylphenyl)benzol

C₁₂H₁₈
162.277

19

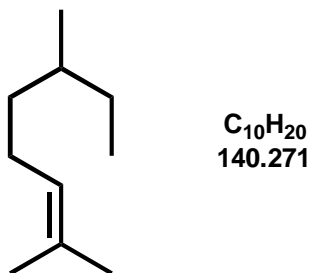
¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃) : δ = 7.35 – 7.10 (*m*, 5 H); 2.70 – 2.50 (*m*, 2 H); 1.63 (*m*, 1 H); 1.50 – 1.41 (*m*, 3 H); 1.1 (*m*, 1 H), 0.92 (*d*, *J* = 6.1 Hz, 3 H); 0.87 (*t*, *J* = 7.3 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, APT) : δ = 143.1 (*s*); 128.3 (*d*); 128.2 (*d*); 125.5 (*d*); 38.6 (*t*); 34.1 (*d*); 33.6 (*t*); 29.4 (*t*); 19.1 (*q*); 11.3 (*q*).

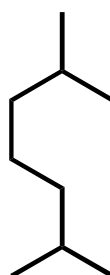
1-(1-Methylpropyl)benzol**21**

^1H -NMR (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.35 - 7.10 (*m*, 5 H); 2.59 (*sext*, J = 7.0 Hz, 1 H); 1.58 (*m*, J = 7.3 Hz, 2 H); 1.22 (*d*, J = 6.7 Hz, 3 H); 0.82 (*t*, J = 7.3 Hz, 3 H).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3 , APT) : δ = 147.6 (*s*); 128.2 (*d*); 127.0 (*d*); 125.7 (*d*); 41.7 (*d*); 31.2 (*t*); 21.8 (*q*); 12.2 (*q*).

2,6-Dimethyl-2-octen**22**

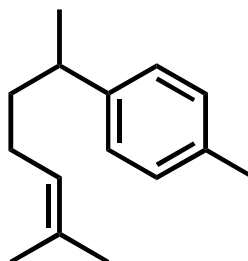
^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, CDCl_3) : δ = 130.8 (*s*); 125.2 (*d*); 36.9 (*d*); 34.2 (*t*); 29.6 (*t*); 25.8 (*t*); 25.7 (*q*); 19.1 (*q*); 17.5 (*q*); 11.4 (*q*).

2,6-Dimethyloctan

$C_{10}H_{22}$
142.287

23

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 39.6 (*t*); 37.2 (*t*); 34.7 (*d*); 29.8 (*t*); 28.2 (*d*); 25.1 (*t*); 22.8 (*q*); 22.7 (*q*); 19.3 (*q*); 11.5 (*q*).

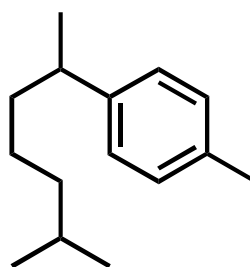
6-Methyl-2-(4-methylphenyl)hept-5-en

$C_{15}H_{22}$
202.343

26

1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.2 – 7.0 (*m*, 4 H); 5.09 (*tm*, J = 7.0, 1.5, 1.2 Hz, 1 H); 2.65 (scheinbar sext, J = 7.0 Hz, 1 H); 2.32 (*s*, 3 H); 1.95 – 1.80 (*m*, 2 H); 1.67 (*s*, 3 H); 1.65 – 1.50 (*m*, 2 H); 1.52 (*s*, 3 H); 1.21 (*d*, J = 7.0 Hz, 3 H).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, APT) : δ = 144.7 (*s*); 135.1 (*s*); 131.3 (*s*); 128.9 (*d*); 126.9 (*d*); 124.6 (*d*); 39.0 (*d*); 38.5 (*t*); 26.2 (*t*); 25.7 (*q*); 22.5 (*q*); 21.0 (*q*); 17.7 (*q*).

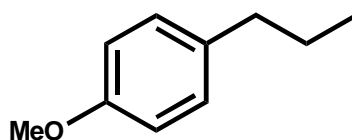
1-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-4-methylbenzol

$C_{15}H_{24}$
204.359

28

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.15 – 7.0 (*m*, 4 H); 2.64 (scheinbar *sext*, J = 7.0 Hz, 1 H); 2.32 (*s*, 3 H); 1.55 – 1.40 (*m*, 2 H); 1.21 (*d*, J = 6.7 Hz, 3 H); 1.20 – 1.10 (*m*, 2 H); 0.82 (scheinbar *dd*, J = 6.7, 2.7 Hz, 6 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT) : δ = 144.6 (*s*); 135.1 (*s*); 128.9 (*d*); 126.8 (*d*); 39.5 (*d*); 39.1 (*t*); 38.7 (*t*); 27.9 (*d*); 25.5 (*t*); 22.7 (*q*); 22.5 (*q*); 21.0 (*q*).

1-Methoxy-4-propylbenzol

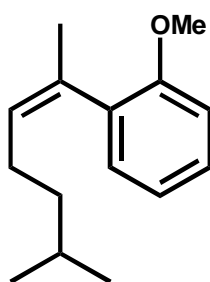
$C_{10}H_{14}O$
150.222

29

Sdp._{0.7} : 50 – 54 °C

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) : δ = 7.11 - 7.07 (*m*, 2 H); 6.85 - 6.81 (*m*, 2 H); 3.78 (*s*, 3 H, OMe); 2.52 (*dd*, J = 7.9, 7.3 Hz, 2 H); 1.60 (*m*, J = 7.6, 7.3 Hz, 2 H); 0.92 (*t*, J = 7.3 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , APT) : δ = 157.6 (*s*); 134.5 (*s*); 129.1 (*d*); 113.5 (*d*); 54.8 (*q*); 37.0 (*t*); 24.7 (*t*); 13.6 (*q*).

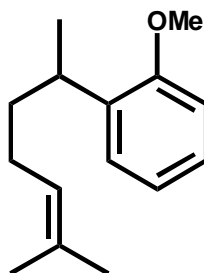
1-(1,5-Dimethyl-1-hexenyl)-2-methoxybenzol

$C_{15}H_{22}O$
218.342

32

GC-MS : R_t : 7.44 Min., 150 °C isotherm

218 (M^+ , 22); 135 (100); 121 (34); 105 (30); 91 (40); 77 (20); 55 (26).

2-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-2-methoxybenzol

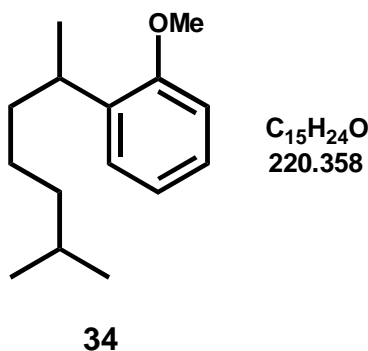
$C_{15}H_{22}O$
218.342

33

GC-MS : R_t : 8.05 Min., 150 °C isotherm

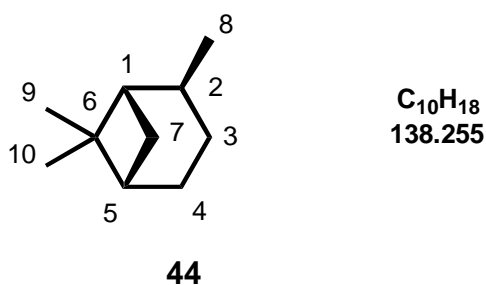
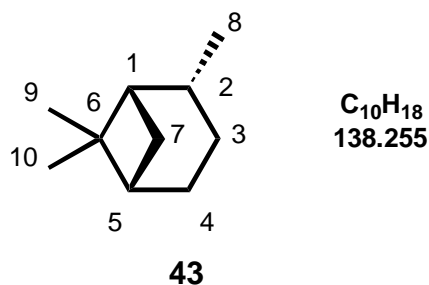
218(M^+ , 10); 161 (100); 148 (37); 147 (48); 145 (28); 135 (75); 133 (98); 131 (82); 128 (40); 121 (60); 115 (52); 105 (44); 91 (81); 77 (31).

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 157.0 (s); 135.8 (s); 130.8 (s); 126.7 (d); 126.4 (d); 124.9 (d); 120.6 (d); 110.4 (d); 55.1 (q); 37.1 (t); 32.3 (d); 26.3 (t); 25.6 (q); 22.6 (q); 17.5 (q).

1-(1,5-Dimethylhexyl)-2-methoxybenzol

^{13}C -NMR (APT, 50.3 MHz, $CDCl_3$) : δ = 157.0 (s); 136.1 (s); 126.6 (d); 126.4 (d); 120.6 (d); 110.3 (d); 55.1 (q); 39.1 (t); 37.4 (t); 31.7 (d); 27.8 (d); 25.4 (t); 22.6 (q); 21.0 (q).

GC-MS : R_t : 6.37 Min., 150 °C isotherm
220(M^+ , 10); 135 (100); 121 (11); 105 (14); 91 (14); 77 (7).

(-)-(1S, 2S, 5S)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan und (-)-(1S, 2R, 5S)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]heptan**(-)-cis-Pinan 43**

^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, APT) : δ = 48.1 (d, C(1)); 41.4 (d, C(5)); 38.8 (s, C(6)); 36.0 (d, C(2)); 34.0 (t, C(7)); 28.3 (q); 26.5 (t, C(4)); 23.9 (t, C(3)); 23.2 (q); 22.9 (q, C(8)).

(-)-trans-Pinan 44

^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, APT) : δ = 47.7 (d, C(1)); 40.8 (d, C(5)); 39.5 (s, C(6)); 29.3 (d, C(2)); 26.8 (q); 24.6 (t, C(7)); 24.0 (t, C(3)); 23.2 (t, C(4)); 21.6 (q, C(8)); 20.1 (q).

IV Literatur

-
- [1] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711. P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3143.
- [2] M. Bochmann in „*Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle*“ Basistext Chemie 13/14, VCH-Verlag **1997**, 25.
- [3] Eine Auswahl in a) G. Wang, T. Heinz, A. Pfaltz, B. Minder, T. Mallat, A. Baiker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2047. b) A. Baiker, *CHIMIA*, **1996**, 50, 65.
- [4] Beispiel eines polymergebundenen Katalysators : D. J. Baystone, J. L. Fraser, M. R. Ashton, A. D. Baxter, M. E. C. Polywka, E. Moses, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 63, 3137.
- [5] Beispiel eines oberflächengebundenen Katalysators : H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, 18, 989.
- [6] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3133.
- [7] J. Halpern, T. Okamoto, A. Zakhariev, *J. Mol. Catal.* **1976**, 2, 65.
- [8] L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 163.
- [9] L.S. Stuhl, M. Rakowski Du Bois, F. J. Hirsekorn, J. R. Bleeke, A. E. Stevens, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2405.
- [10] a) M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 312. b) M. J. Russell, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 428.
- [11] J. Halpern, *Science* **1982**, 217, 401.
- [12] a) G. Strukul, G. Carturan, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 35, 99. b) A. Sisak, F. Ungváry, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 531.
- [13] a) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345. b) T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3174. c) R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7117. d) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S-I. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1596. e) M. Kitamura, I. Kasahara, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 708.
- [14] R. H. Crabtree, M. W. Davies, *Organometallics* **1983**, 2, 681.
- [15] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 331.

- [16] a) J. R. Tucker, D. P. Riley, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 49. b) P. LeMaux, G. Jaouen, J-Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, 193. c) M. S. Wrighton, M. A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5764. d) M. J. Mirbach, N. P. Tuyet, A. Saus, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, 309. e) M. Sodeoka, M. Shibasaki, *Synthesis* **1993**, 643.
- [17] a) Beispiel für einen Titankomplex : R. L. Haltermann, K. P. Vollhardt, M. E. Welker, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 8105. b) Beispiel für einen Kobaltkomplex : R. Halle, A. Bréhéret, E. Schutz, C. Pinel, M. Lemaire, *Tetrahedron Asymmetrie*. **1997**, 8, 2101. c) Beispiel für Lanthanidkomplexe : M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241. d) Beispiel für einen Samariumkomplex : V. P. Conticello, L. Brard, M. A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, Ch. L. Stern, T. J. Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2761. e) Beispiele für Luthethium und Yttriumkomplexe : Alwyn Spencer in „Comprehensive Coordination Chemistry“, Vol 6, Pergamon Press **1987**. f) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 577. g) E. L. Eliel, S. H. Wilen in „Stereochemistry of Organic Compounds“, Wiley, **1994**. h) G. Dolcetti, N. W. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta*, **1974**, 9, 269. i) Beispiele für Chrom, Molybdän und Wolfram : J. Nasielski, P. Kirsch, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, C13. k) S. A. Jackson, P. M. Hodges, M. Poliakoff, J. J. Turner, F. W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1221. l) P. M. Hodges, S. A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J. J. Turner, F. W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1234.
- [18] B. Bell, J. Chatt. G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 997. Siehe auch [b] und darin enthaltene Referenzen.
- [19] M. Sakai, F. Harada, Y. Sakakibara, N. Uchino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 343.
- [20] a) I. M. Angulo, A. M. Kluwer, E. Bouwman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2689. b) I.M. Angulo, A. M. Kluwer, R. van Gorkum, S. M. Lok, V. F. Quiroga, E. Bouwman, 10th IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 10), Versailles, France, **1999**, Poster P-13.
- [21] K. Matsumuran, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8738.

-
- [22] K. J. Haak, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285.
- [23] M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **1983**, 2, 1.
- [24] K. G. Caulton, *New. J. Chem.* **1994**, 18, 25.
- [25] S. Hashiguchi, A. Fujii, K. J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 288.
- [26] M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, 1, 1.
- [27] H. Brunner, H. Nishiyama, K. Itoh in „*Catalytic Asymmetric Synthesis*“, VCH-Verlag, **1993**, Kapitel 6.
- [28] Übersichtsartikel : a) Y. Izumi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1971**, 10, 871. b) L. Marko, B. Heil, *Catal. Rev.* **1973**, 8, 269. c) B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1013. d) J. D. Morrison, W. F. Masler, M. K. Neuberger, *Adv. Catal.*, **1976**, 25, 81. e) R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 187. f) M. T. Ashby, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 589. g) H. Takaya, T. Ohta, R. Noyori in „*Catalytic Asymmetric Synthesis*“, VCH-Verlag, **1993**, 1. Kapitel. h) J. P. Genet in „*Advanced Asymmetric Synthesis*“, Chapman & Hall Verlag, **1996**, 8. Kapitel
- [29] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034.
- [30] W. S. Knowles, M. Sabacky, *J. Chem. Soc. Commun.* **1968**, 1445.
- [31] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 10.
- [32] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.
- [33] P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. W. N. M. van Leeuwen 10th IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 10), Versailles, France, **1999**, abstracts IL-7.
- [34] Übersichtsartikel: H. Brunner, *Chemie in unserer Zeit*, **1980**, 14, 177.
- [35] A. Miyashita, A. Yasuuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932.
- [36] G. L. Baker, S. J. Fritschel, J. R. Stille, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2954.
- [37] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5491.
- [38] P. A. McNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2273.
- [39] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1137.

-
- [40] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Presche, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 3326.
- [41] Auswahl weiterer Chelatphosphane : BINAP : a) R. Noyori, *Org. Synth.* **1980**, 67, 20. NOPAPHOS : b) O. Samuel, R. Couffignal, M. Lauer, S. Y. Zhang, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chem.* **1981**, 5, 15. BPPM : c) K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8265. BPPFA : d) T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4405. CHIRAPHOS : e) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262. NORPHOS : f) H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 655. DIPAMP : g) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. C. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 90, 187. Weitere Chelatphosphane werden in einem Übersichtsartikel diskutiert : h) M. Wills, H. Tye, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 1109.
- [42] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946.
- [43] T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 180.
- [44] D. Lafont, D. Sinou, G. Descotes, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 169, 87.
- [45] D. L. Allen, V. C. Gibson, M. L. H. Green, J. F. Skinner, J. Bashkin, P. D. Grebenik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 895.
- [46] R. Schmid, M. Cereghetti, B. Heiser, P. Schönholzer, H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 897.
- [47] a) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518. Für eine Anwendung : b) M. J. Burk, K. M. Bedingfield, W. F. Kiesmann, J. G. Allen, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3093.
- [48] P. J. Pye, K. Rossen, R. A. Reamer, N. Tsou, R. P. Volante, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6207.
- [49] A. Karim, A. Mortreux, F. Petit, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 375.
- [50] R. Noyori, *Science* **1990**, 248, 1194.
- [51] S. Inoue, M. Osada, K. Koyano, H. Takaya, R. Noyori, *Chem. Lett.* **1985**, 1007.
- [52] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.*, **1983**, 55, 99.
- [53] D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2987.
- [54] K. Inagaki, T. Ohta, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Organometal. Chem.* **1997**, 531, 159.
- [55] E. Cesarotti, R. Ugo, H. B. Kagan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 779.

-
- [56] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111.
- [57] a) R. D. Broene, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12569. b) R. D. Broene, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9458.
- [58] a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2897. b) N. Zimmermann, M. Keenan, M. Hayashi, A. Pfaltz, 10th IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 10), Versailles, France, **1999**, Poster P-529.
- [59] R. Pummerer, E. Prell, A. Rieche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2159.
- [60] E. J. Corey, N. Imai, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728.
- [61] J. T. Groves, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5791.
- [62] E. Rose, M. Quelquejeu, P. Pandian, C. Roux, C. Avaritsioti, A. Lecas, A. Villar, J. P. Collman, A. Straumanis, 10th IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 10), Versailles, France, **1999**, abstracts SL-24.
- [63] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 551.
- [64] F. W. Grevels, H. Fleckner, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2027.
- [65] P. A. Spanninger, J. L. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3658.
- [66] a) D. M. Lemdal, K. S. Shim *Tetrahedron Lett.* **1961**, *11*, 368. b) C. W. Bird, D. L. Colinese, R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1961**, *11*, 373.
- [67] H. J. Langenbach, E. Keller, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 188.
- [68] L. S. Hegedus in „Organische Synthese mit Übergangsmetallen“, VCH-Verlag, **1995**, Kapitel 9.
- [69] J. P. Genet, J. Ficini, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *17*, 1499.
- [70] G. Hata, D. Aoki, *J. Org. Chem.* **1967**, *23*, 754.
- [71] J. Ficini, J. d. Angelo, S. Falou, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1645.
- [72] J. M. Takacs, L. G. Anderson, G. V. B. Madhavan, M. W. Creswell, F. L. Seely, W. F. Devroy, *Organometallics* **1986**, *5*, 2395.
- [73] J. M. Takacs, P. W. Newsome, C. Kuehn, F. Takusagawa, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 5507.
- [74] B E. Takacs, J. M. Takacs, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2865.

-
- [75] K. Baldenius, H. tomDieck, W. A. König, D. Icheln, T. Runge, *Angew. Chem.* **1992**, 3, 338.
- [76] a) A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3948. b) A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 649.
- [77] F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, *Organometallics* **1996**, 15, 2713.
- [78] R. Mackenzie, P. L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 650.
- [79] U. Zenneck, W. Frank, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 831.
- [80] P. L. Floch, F. Knoch, F. Kremer, F. Mathey, J. Scholz, W. Scholz, K.-H. Thiele, U. Zenneck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 119.
- [81] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
- [82] MMAO ist modifiziertes Methylaluminoxan, in welchem 25% der Methylgruppen durch Isobutylgruppen ersetzt wurden. MMAO weist im Vergleich zu MAO eine höhere Haltbarkeit auf.
- [83] B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.
- [84] a) S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, 18, 65. b) DFT-Studien solcher Systeme : F. Bernardi, A. Bottoni, I. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7770.
- [85] L. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 11, 6479.
- [86] E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, I. R. Gould, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1333.
- [87] Siehe beispielsweise : G. Wilkinson in „Comprehensive Coordination Chemistry“, Pergamon, **1987**, 6, 231.
- [88] a) R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21. b) E. N. Frankel, E. A. Emken, H. M. Peters, V. L. Davison, R. O. Butterfield, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3292.
- [89] I. Fischler, R. Wagner, E. A. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 155.
- [90] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, P. Friediani, *Organometallics*, **1989**, 8, 2080.
- [91] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, P. Friediani, C. Bohanna, M. A. Estruelas, L. A. Oro, *Organometallics*, **1992**, 11, 138.
- [92] Solche Mechanismen sind bereits bekannt : Siehe beispielsweise : E. G. Thaler, K. G. Caulton, *Organometallics* **1990**, 9, 1871.

-
- [93] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 201.
- [94] H. tom Dieck, J. Dietrich, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 795.
- [95] L. S. Hegedus in „Organische Synthese mit Übergangsmetallen“, VCH-Verlag **1995**.
- [96] a) K. U. Baldenius, H. tom Dieck, W. A. König, D. Icheln, T. Runge, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 338. b) H. tom Dieck, R. Diercks, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 801. c) H. tom Dieck, H. Bruder, K. Hellfeldt, D. Leibfritz, M. Feigel, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 395. d) H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 694.
- [97] a) J. M. Takacs, J. J. Weidner, P. W. Newsome, B. E. Takacs, R. Chidambaram, R. Shoemaker, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3473. b) J. J. Takacs, S. C. Boito, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2941. c) J. M. Takacs, Y. C. Myoung, L. G. Anderson, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6928. d) J. M. Takacs, Y. C. Myoung, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 317. e) J. M. Takacs, L. G. Anderson, G. V. B. Madhavan, M. W. Creswell, F. L. Seeely, W. F. Devroy, *Organometallics* **1989**, 5, 2395.
- [98] B. Bogdanovic, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1378.
- [99] a) Pers. Mitteilung C. Floriani. b) Siehe auch : A. Klose, E. Solari, R. Ferguson, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, 12, 2414.
- [100] a) S. Lauper, Dissertation Nr. 1136, **1996**, Universität Freiburg i. Üe. b) V. Huber, geplante Dissertation, Universität Freiburg i. Üe.
- [101] R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3129.
- [102] a) P. W. Jolly, F. G. A. Stone, K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6416. b) T. Mitsudo, T. Suzuki, S. Zhang, D. Imai, K. Fujita, T. Manabe, M. Shiotsuki, Y. Watanabe, K. Wada, T. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1839.
- [103] L. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6479.
- [104] H. tom Dieck, R. Diercks, L. Stamp, H. Bruder, T. Schuld, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1943.
- [105] A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, *J. Org. Chem.* **1968**, 3948.
- [106] a) P. Stoppioni, F. Mani, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, 11, 227. b) Vgl auch : C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanolini, *J. Organomet. Chem.* **1988**,

- 354, C19 c) M. Hiramio, M. Akita, T. Morikita, A. Fukuoka, S. Komiya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3453.
- [107] J. Eckert, A. Albinati, R. P. White, C. Bianchini, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2366.
- [108] R. Mahé, Y. Sasaki, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1518.
- [109] C. Potvin, J. M. Manoli, G. Pannetier, R. Chevalier, N. Platzner, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 273.
- [110] T. Suzuki, M. Shiotsuki, K. Wada, T. Kondo, T. Mitsudo, *Organometallics* **1999**, 18, 3671.
- [111] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 88.
- [112] G. Helmchen, A. Selim, D. Dorsch, I. Taufer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3213.
- [113] K. Hattori, T. Yoshida, K. Rikuta, T. Miyakoshi, *Chem. Lett.* **1994**, 1885.
- [114] M. Dvolaitzky, H. Normant, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1969**, 268, 1811, Serie C.
- [115] S. Roland, P. Mangeney, A. Alexakis, *Synthesis* **1999**, 2, 228.
- [116] a) H. Wenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2152. b) I. Butula, G. Karlovic, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1455. c) G. Helmchen, A. Krotz, K. T. Ganz, D. Hansen, *Synlett* **1991**, 257. d) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 232. e) T. G. Gant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2297. f) A. M. Harm, J. G. Knight, G. Stemp, *Synlett* **1996**, 677.
- [117] a) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 499. b) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itho, *Organometallics* **1989**, 8, 846. c) G. Balavoine, J. C. Clinet, I. Lellouche, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 514. d) S. Lee, C. W. Lim, C. E. Song, I. O Kim, *Tetrahedron : Asymmetry* **1997**, 8, 4027.
- [118] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 726.
- [119] Y. Ukaji, M. Miyamoto, M. Mikuni, S. Takeuchi, K. Inomata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 735.
- [120] a) U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, 48, 2143. b) O. Hoarau, H. Aït-Haddou, M. Castro, G. G. A. Balavoine, *Tetrahedron : Asymmetry* **1997**, 8, 3755.
- [121] K. Nordström, E. Macedo, C. Moberg, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1604.

-
- [122] a) P. Aspari, Dissertation Nr. 1256, **1999**, Universität Freiburg i. Üe. b) H. Witte, W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 996.
- [123] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5291.
- [124] O. Mancera, G. Rosenkranz, F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2189.
- [125] O. Hinsber, P. Koller, *Chem. Ber.* **1896**, 29, 1497.
- [126] C. Eggertswyler, Fortgeschrittenenprkatikum in Org. Chemie, Universität Freiburg i. Üe., **1999**.
- [127] Analog B. E. Love, J. Ren, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5556.
- [128] M. Mukhopadhyay, M. M. Reddy, G. C. Maikap, J. Iqbal, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2670.
- [129] Y. S. Cheng, W. L. Liu, S. Chen, *Synthesis* **1980**, 223.
- [130] a) N. Kozmina, L. A. Paquette *Synth. Commun.* **1996**, 26, 2027. b) H. J. Liu, Y. Li, E. N. C. Browne, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1883.
- [131] D. J. Brecknell, R. M. Carman, K. L. Greenfield, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 1075.
- [132] R. Kuhn, P. Goldfinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 470, 196.
- [133] G. Helmchen, A. Krotz, K. T. Ganz, D. Hansen, *Synlett* **1991**, 257.
- [134] E. J. Corey, K. Ishihara, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6807.
- [135] D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5328.
- [136] S. Pal, M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6398.
- [137] M. Ito, Y. Takita, K. Sakai, T. Tubomura, *Chem. Lett.* **1998**, 1185.
- [138] T. Belser, Fortgeschrittenenpraktikum in Org. Chemie, Universität Freiburg i. Üe., **1999**.
- [139] Geplante Dissertation von D. Suhr, Universität Freiburg i. Üe.
- [140] U. M. Dzhemilev, O. S. Vostrikova, R. M. Sultanov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1985**, 1310.
- [141] F. Sato, M. Inoue, K. Oguro, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4303.
- [142] J. Boukouvalas, R. Pouliot, Y. Fréchette, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4167.
- [143] F. Bellesia, F. Ghelfi, U. M. Pagnoni, A. Pinetti, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, 122, 437.

-
- [144] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu in *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, **1988**.
- [145] T. Billmann, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 535.
- [146] L. F. Tietze, Th. Eicher in „Reaktionen und Synthesen“, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1991**.
- [147] Z. Tyeklár; R. R. Jacobsen; N. Wie; N. N. Murthy; J. Zubieta; K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2677.
- [148] U. M. Dzhemilev; O. S. Vostrikova; R. M. Sutanov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1985**, 34, 1310. Für ^1H -NMR Beschrieb siehe auch : D. W. K. Yeung, J. Warkentin, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 2386.
- [149] Organikum, Autorenkollektiv, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**, 18. Auflage.
- [150] F. Sato; M. Inoue; K. Oguro; M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 44, 4303.

Curriculum Vitae

THOMAS PETER SIEBER



Persönliche Angaben

Geburtsdatum	14. Januar 1971
Geburtsort	Freiburg (FR)
Heimatort	Zürich (ZH)
Nationalität	Schweizer
Muttersprache	Deutsch
weitere Sprachen	Französisch und Englisch

Berufliche Ausbildung

1977 – 1986	Primar- und Sekundarschule in Murten/FR
1986 – 1990	Gymnasium St.-Michael, Freiburg/FR
1990	Maturität Typus C
1991 – 1995	Chemiestudium an der Universität Freiburg mit Diplomabschluss
1995	Diplom in Chemie
1996 - 1999	Doktorat an der Universität Freiburg (Leitung : Prof. Titus A. Jenny) Assistent am Institut für Organische Chemie

Militär

Grad	Pz Kpl
Einteilung	Pz Kp I/14 (Typ A)